

ОБЩАЯ БИОФИЗИКА / GENERAL BIOPHYSICS

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В КОЛЛОИДНЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛИ

Яхно Т.А., Яхно В.Г.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН»

ул. Ульянова, 46, г. Нижний Новгород, 603950, РФ

e-mail: yakhta13@gmail.com

Аннотация. Проведено исследование автономных колебательных процессов в жидких дисперсных средах на модели растворимого кофе, с использованием динамических процессов самоорганизации высыхающих капель, сидящих на твердой смачиваемой подложке. Измеряли ширину образующегося краевого валика и динамику механических свойств высыхающего осадка, флуктуирующих на протяжении эксперимента (11 часов). Анализ показал высокую степень корреляции динамики этих показателей. Эта динамика отражает процессы, происходящие в исследуемой жидкой среде. Обсуждается возможный механизм автономных колебаний, связанный с квазипериодическими процессами агрегации-деагрегации коллоидной фазы и флуктуациями величины межфазного натяжения. Практическая значимость работы состоит в том, что автономные флуктуационные процессы в жидких дисперсных средах необходимо учитывать как естественный источник системной «ошибки измерений».

Ключевые слова: дисперсные среды, коллоидные жидкости, колебательные процессы, ошибки измерений.

INVESTIGATION OF OSCILLATORY PROCESSES IN COLLOIDAL LIQUIDS BY DRYING DROP'S METHOD

Yakhno T.A., Yakhno V.G.

Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

Institute of Applied Physics

Ulyanov St., 46, Nizhny Novgorod, 603950, Russia

e-mail: yakhta13@gmail.com

Abstract. We studied the autonomous oscillatory processes in liquid dispersion media on the model of instant coffee, with the use of dynamic self-organizing processes in drying drops sitting on a wetted solid substrate. The width of the resulting coffee ring and dynamics of mechanical properties of drying drops, fluctuating throughout the experiment (11 hours), were measured. The analysis showed a high correlation of the dynamics of these indicators. This dynamics reflects the processes taking place in the test liquid medium. A possible mechanism of autonomous oscillations associated with the quasi-periodic processes of aggregation - disaggregation of the colloidal phase and fluctuations in the value of the interfacial tension is discussed. The practical significance of the work lies in the fact that the autonomous fluctuation processes in a liquid dispersion medium should be considered as a natural source of system "measurement error".

Key words: disperse environments, the colloidal fluid oscillatory processes, measurement errors.

Первые описания колебательных процессов в жидких средах (периодические изменения активности ферментов), по данным обзора [1], были сделаны сотрудниками Амстердамского университета в 1915-1918 годах. С тех пор данное направление активно развивалось [2], причем исследовали, в основном, быстрые флуктуации (с периодом порядка минуты), связывая их механизм с ритмичным изменением конформации молекул – «конформационные колебания» [3]. В конце 90-х годов появились сообщения о «сверхмедленных» колебаниях в воде и других жидких средах с периодом 15-45 минут, по данным динамического светорассеяния [4,5]. Автор связал наблюдаемые колебания с возможной структурной (кластерной) перестройкой воды, а также предположил, что колебания в жидкостях можно отнести к фликкер-шумам. Исследования квази-периодических колебаний в дистиллированной воде выявлены методами ИК- спектроскопии комбинационного рассеяния, СВЧ-радиометрии и ЯМР [6]. Первая «коллоидная» гипотеза колебательных процессов в воде была изложена в [7]. С помощью математического моделирования процесса диффузии воздуха через поверхность воды с учетом обратного потока растущих пузырьков получены автоколебания концентрации растворенного воздуха.

Особенностью нашего подхода в исследовании жидких сред является использование динамических процессов самоорганизации высыхающих капель исследуемой жидкости. «Эффект капли кофе» заключается в выносе коллоидной фазы на периферию высыхающей капли за счет развития термокапиллярных течений [8]. Испарение растворителя закономерно сопровождается сгущением раствора и повышением его вязкости. Вынос частиц на периферию капли в процессе высыхания замедляется и, по достижении критического значения, прекращается. Понятно, что частицы меньшей массы при одних и тех же условиях будут быстрее выноситься течением, чем крупные (или агрегаты мелких). То есть, при одном и том же объеме дисперсной фазы, на массу краевого валика будут влиять размер частиц и вязкость среды.

Целью данной работы было исследование характера флуктуационных процессов в сложной коллоидной системе на примере водного раствора сублимированного кофе. По сложности состава растворимый кофе приближается к сыворотке крови. В него входят разнообразные белки, алкалоиды, липиды, углеводы, витамины, минеральные соли, зола. Какова динамика этой жидкой полидисперсной системы? Существует ли общий ритм, и чем он может быть обусловлен? Определенный ответ на эти вопросы, на наш взгляд, можно было бы получить, используя простые динамические методы исследования – измеряя ширину краевого валика в высохших каплях, периодически отбираемых из одного и того же раствора, и динамику их механических свойств в процессе высыхания. В соответствии с технологией высыхающей капли (ТВК), капля исследуемой жидкости высыхает на поверхности кварцевого резонатора, совершающего колебания сжатия – растяжения по длине с постоянной частотой – 60 кГц и амплитудой 5 μM [9]. Процесс изменения интегральных механических свойств высыхающей капли отображается в виде кривой акустомеханического импеданса (АМИ) (см. рис. 1).

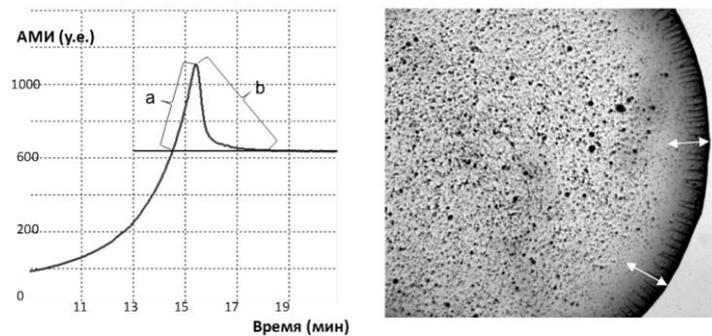


Рисунок 1 – Слева – кривая АМИ высыхающей капли кофе, а и b – участки, на которых измеряли суммарные производные; справа – фрагмент высохшей на стекле капли кофе; стрелками показан краевой валик, ширину которого измеряли (рх)

В задачи работы входило:

1. Исследование динамики акустомеханического импеданса высыхающих капель, отбираемых из данного раствора через каждые 30 минут в течение 11 часов;
2. Исследование динамики ширины краевого валика высохших на стекле капель кофе, отбираемых синхронно с п. 1, и определение степени корреляции морфологических и динамических показателей;
3. Исследование влияния изменения концентрации кофе на параметры временных флуктуаций раствора;
4. Исследование влияния экранирования раствора от воздействия внешних электромагнитных полей на его временные флуктуации;
5. Исследование влияния перемешивания раствора и ограничения доступа воздуха к нему на параметры его временных флуктуаций.

При решении задач 1 и 2 использовали один и тот же раствор, из которого с глубины 1-2 см от поверхности, из кольцевой зоны, равноудаленной от краев и центра стакана, каждые 30 минут отбирали по 4 пробы: одну каплю для исследования с помощью ТВК, и три других - для высушивания естественным путем в условиях лаборатории на предметном стекле. В результате, на каждый 30-минутный отсчет времени был получен набор данных: 1) кривая АМИ и 2) три высохших на стекле капли для морфологического исследования (микроскоп с цифровой видеокамерой Levenhuk TourView) (см. рис. 2). В каждой высохшей капле на следующий день после эксперимента трижды измеряли ширину краевого валика в разных зонах. Таким образом, на каждый 30-минутный отсчет приходилось по 9 морфометрических измерений. Для параметризации формы кривых АМИ использовали Индексы Формы (ИФ): BS_2 (пропорциональный суммарной производной участка a на рис. 2) и BS_3 (пропорциональный суммарной производной участка b на рис. 2). Расчет ИФ проводился автоматически с помощью специального программного обеспечения. Статистическую обработку данных и графические построения выполняли с помощью программы Excel. Эксперименты проводили при $T = 22-23^\circ$, $H = 63-64\%$.

При решении задач 1-3 стаканы с пробями оставляли неподвижными и открытыми на протяжении всего эксперимента (11 часов). В задаче 4 стакан был экранирован пермаллоевой лентой, включая дно и крышку. Качество экранирования было проверено с помощью стрелки компаса и магнита. Стакан, экранированный размагниченным пермаллоем, был помещен в предварительно размагниченный стальной контейнер. Крышку открывали только в момент взятия пробы. В задаче 5 раствор кофе находился в пробирке, налитой доверху, под плотно закрытой крышкой для ограничения доступа воздуха к жидкости. Перед взятием каждой пробы раствор перемешивали переворачиванием пробирки 7 раз.

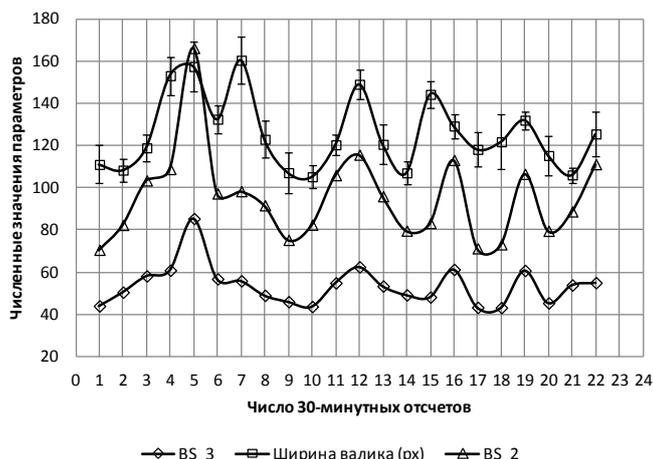
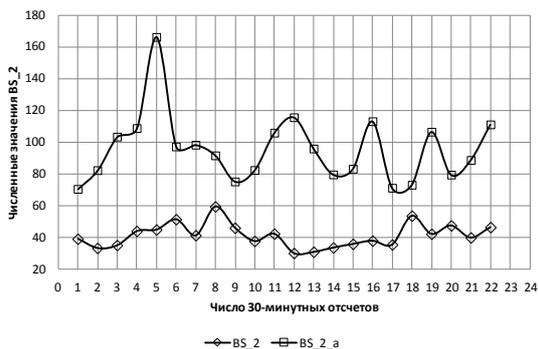


Рисунок 2 – Флуктуации ширины краевого валика в высохших каплях кофе и Индексов Формы кривых АМИ высохших капель – BS_2 и BS_3. Концентрация кофе – 2,50 г / 100 мл. Размер стакана: диаметр – 5,5 см, высота – 8 см. Исходный объем раствора – 100 мл

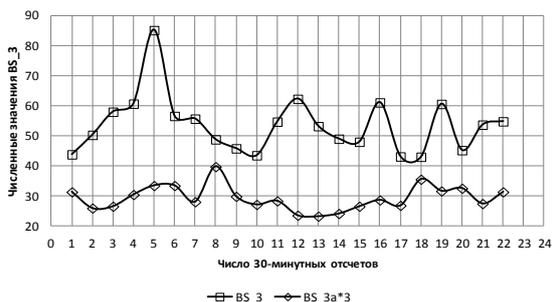
В настоящей работе показано, что ширина краевого валика у капель, отбираемых из раствора через равные промежутки времени, испытывает квазипериодические колебания, совпадающие с колебаниями их механических свойств (см. рис. 2). Между шириной валика и механическими свойствами высохших капель (численными значениями BS_2 и BS_3) существует сильная прямая линейная корреляционная связь ($r = 0,7$; $p = 0,01$), что говорит о причинной зависимости между ними. Иными словами, масса коллоида, выносимая на периферию капли при высыхании, испытывает колебания во времени, и это отражается на механических свойствах осадка. Большой ширине краевого валика соответствует более сильное механическое напряжение (величина BS_2), и наоборот.

Уменьшение вдвое концентрации кофе сопровождалось снижением амплитуды колебаний BS_2 и BS_3 по сравнению с исходными значениями (см. рис. 3), и увеличением их периода (примерно вдвое). Эти данные соответствуют полученным ранее результатам работы с плазмой крови (по изменению оптической плотности [10]), и позволяют предположить, что наблюдаемые флуктуации могут быть связаны с процессами агрегации – дезагрегации коллоидных частиц в растворе. При снижении концентрации вдвое, значения BS_3 убывают более



сильно, чем значения BS_2 (см. рис. 3). В разбавленном растворе увеличивается длина пробега каждой коллоидной частицы до момента коагуляции, что удлиняет период колебаний, а число агрегатов (и их масса), снижаясь пропорционально концентрации, уменьшает амплитуду колебаний.

Пермаллой и стальной контейнер ухудшали теплообмен со средой и создавали эффект термоса. Раствор находился в темноте. Тем не менее, характер флуктуаций механических свойств высохших капель (см. рис. 4), с учетом стохастичности процесса, был подобен наблюдавшимся в предыдущем эксперименте с той же концентрацией раствора (см. рис. 4). То есть, можно заключить, что спонтанные колебания в исследуемой нами среде не возникают под действием внешних электромагнитных полей.



При значительном снижении объема исследуемой жидкости, ограничении доступа воздуха к ней и тщательном перемешивании раствора перед каждым измерением, временные флуктуации измеряемых параметров сохранялись (см. рис. 5).

Попытки нарушить ход колебательных процессов тщательным перемешиванием не были успешными, что говорит о том, что такое воздействие носит неразрушающий характер, и что система обладает тиксотропными свойствами. Ограничение доступа воздуха, как источника дополнительной гетерогенной коллоидной фазы, вероятно, способно оказывать влияние на параметры колебаний, но, как показали эксперименты с изменением концентрации кофе, наблюдаемые здесь флуктуации не могут иметь чисто пузырьковую природу [7].

Рисунок 3 – Сверху – флуктуации BS_2 при высыхании капель кофе с концентрацией 2,50 г/100 мл и при вдвое меньшей концентрации (BS_2_a); снизу – флуктуации BS_3 при высыхании капель кофе с концентрацией 2,50 г/100 мл и при вдвое меньшей концентрации (BS_3_a, увеличено втрое). Размер стакана: диаметр – 5,5 см, высота – 8 см. Исходный объем раствора – 100 мл. Стакан без крышки

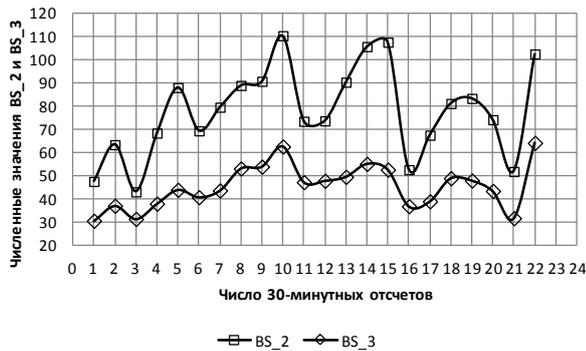


Рисунок 4 – Флуктуации параметров BS_2 и BS_3 в высыхающих каплях раствора кофе при концентрации 2,50 г / 100 мл в экранированном стакане с крышкой. Размер стакана: диаметр – 4,5 см, высота – 8 см. Исходный объем раствора – 100 мл

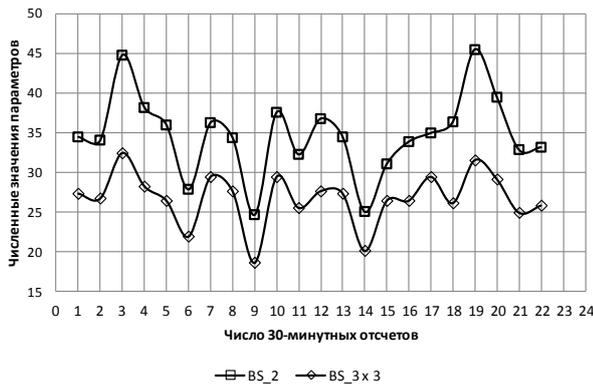


Рисунок 5 – Флуктуации параметров BS_2 и BS_3 (увеличено втрое) в высыхающих каплях раствора кофе при концентрации 1,25 г / 100 мл в цилиндрической пробирке с крышкой. Размер пробирки: диаметр – 1,5 см, высота – 9 см. Исходный объем раствора – 16 мл

Рассматривая феномен в самом общем виде, можно предположить, что колебательные процессы отражают обратимую агрегацию коллоидных частиц, благодаря вторичному минимуму на кривой, в соответствии с теорией ДЛФО. При этом, если барьер не слишком высок, возможен переход частиц из первичного минимума (необратимая агрегация) во вторичный, и обратно [11]. Высказана гипотеза, что механизм сверхмедленных колебательных процессов в коллоидных жидкостях может быть связан с ритмами агрегации – дезагрегации дисперсной фазы. Процессы агрегации – дезагрегации частиц происходят кооперативно во всем объеме раствора. Гипотеза термодинамически вероятна, и на ее основании могут быть объяснены некоторые особенности колебаний жидких сред, не имевшие до этого корректного объяснения. Существование такого регулярного автономного процесса агрегации – дезагрегации дисперсной фазы делает коллоиды чрезвычайно чувствительными к воздействию слабых внешних физических факторов. Их воздействие может быть связано с неспецифическим поглощением энергии на границах раздела фаз, напрямую влияющим на процесс. Сила сцепления коагуляционных контактов имеет порядок 10^{-10} - 10^{-8} Н, а энергия сцепления – 10^{-19} - 10^{-18} Дж, что гарантирует высокую чувствительность коллоидов к внешним воздействиям. Эти воздействия часто принимают за причину наблюдаемых колебаний, в то время как, по нашему мнению, они лишь модулируют существующие автономные колебания надмолекулярных коллоидных структур. Практическая значимость работы состоит также и в том, что автономные флуктуационные процессы в жидких дисперсных средах необходимо учитывать как естественный источник системной «ошибки измерений».

Список литературы / References:

1. Сельков Е.Е. Колебания в биохимических системах. Экспериментальные данные, гипотезы, модели. *Труды Всесоюзного симпозиума по колебательным процессам в биологических и химических системах. Пушчино-на-Оке*, 21-26 марта 1966 г., ред. Г.М. Франк, М: Наука, 1967, с. 7-22. [Selkov E.E. Oscillations in biochemical systems. Experiments, hypothesis, models. *Proceedings of the Soviet Union Symposium on oscillation processes in biological and chemical systems. Puschino-on Oka*, March 21-26, 1966, G.M. Frank (Red.), М: Nauka, 1967, pp. 7-22. (In Russ.)]
2. *Труды Всесоюзного симпозиума по колебательным процессам в биологических и химических системах. Пушчино-на-Оке*, 21-26 марта 1966 г., ред. Г.М. Франк, М: Наука, 1967, 425 с. [*Proceedings of the Soviet Union Symposium on oscillation processes in biological and chemical systems. Puschino-on Oka*, March 21-26, 1966, G.M. Frank (Red.), М: Nauka, 1967, 425 p. (In Russ.)]
3. Шноль С.Э. Конформационные колебания макромолекул. *Труды Всесоюзного симпозиума по колебательным процессам в биологических и химических системах. Пушчино-на-Оке*, 21-26 марта 1966 г., ред. Г.М. Франк, М: Наука, 1967, с. 22-41. [Shnol S.E. Conformational oscillations of macromolecules. *Proceedings of the Soviet Union Symposium on oscillation processes in biological and chemical systems. Puschino-on Oka*, March 21-26, 1966, G.M. Frank (Red.), М: Nauka, 1967, pp. 22-41. (In Russ.)]
4. Черников Ф.Р. Колебания интенсивности светорассеяния в водных растворах белков. *Биофизика*, 1986, т. 316, № 4, с. 695-699. [Chernikov F.R. Fluctuations in scattered light intensity in aqueous solutions of proteins. *Biophysika*, 1986, vol. 316, no. 4, pp. 695-699. (In Russ.)]

5. Черников Ф.Р. Сверхмедленные колебания светорассеяния в жидкостях разного типа. *Биофизика*, 1990, т. 35, № 5, с. 711-715. [Chernikov F.R. Superslow fluctuations of light scattering in liquids of different types. *Biofizika*, 1990, vol. 35, no. 5, pp. 711-715. (In Russ.)]
6. Дроздов А.В., Нагорская Т.П. Квазипериодический характер межмолекулярных взаимодействий в воде. *Биофизика*, 2014, т. 59, № 6, с. 1195-1208. [Drozdov A.V., Nagorskaya T.P. Quasiperiodic character of intermolecular interactions in water. *Biofizika*, 2014, vol. 59, no. 6, pp. 1195-1208. (In Russ.)]
7. Шаталов В.М., Филиппов А.Э., Нога И.В. Пузырьковая природа флуктуаций некоторых свойств водных растворов. *Биофизика*, 2012, т. 57, № 4, с. 565-572. [Shatalov V.M., Filippov A.E., Noga I.V. Bubble nature of fluctuations of certain properties of aqueous solutions. *Biofizika*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 565-572. (In Russ.)]
8. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. [et al.] Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, 2000, vol. 62, pp. 756-765.
9. Yakhno T., Sanin A., Pelyushenko A. [et al.] Uncoated quartz resonator as a universal biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, vol. 22, no. 9-10, pp. 2127-2131.
10. Яхно Т. *Кровь как полидисперсная система*. Lambert Academic Publishing GmbH & Co, Germany, 2011, 313 с. [Yakhno T. *Blood as a polydisperse system*. Lambert Academic Publishing GmbH & Co, Germany, 2011, 313 p. (In Russ.)]
11. Мищук Н.А. Теоретические проблемы устойчивости броуновских дисперсных систем. *Химия и технология воды*, 2011, т. 33, № 4, с. 353-366. [Mischuk N.A. Theoretical problems of Brownian stability of disperse systems. *Chemistry and technology of water*, 2011, vol. 33, no. 4, pp. 353-366. (In Russ.)]

ПЛОТНОСТЬ КАПИЛЛЯРНОЙ СЕТИ И ДИФфуЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СКЕЛЕТНЫХ МЫШЦ ДОННЫХ И ПЕЛАГИЧЕСКИХ МОРСКИХ РЫБ

Солдатов А.А.^{1,2}, Парфенова И.А.²

¹ФГБУН «Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН»

пр. Нахимова, 2, г. Севастополь, 299011, РФ

e-mail: alekssoldatov@yandex.ru

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ

Аннотация. Исследовали плотность капиллярной сети (N_{ct}), геометрические характеристики сосудов микроциркуляторного русла (длина – l , радиус – d) и химический состав (содержание липидов и воды) белых мышц (*musculus lateralis magnus*) морских рыб. Объектами исследования являлись два вида пелагических (кефаль-сингиль, *Liza aurata*; ставрида, *Trachurus mediterraneus*) и два вида донных (бычок-мартовик, *Gobius batrachocephalus*, скорпена, *Scorpaena porcus*) рыб. У подвижных видов N_{ct} была на 30-40 % выше ($p < 0,001$) и составляла 91-95 капиллярных единиц на 1 мм² поперечного сечения мышцы. Сосуды были короче и мельче: l – 855-876 мкм; d – 3,80-3,85 мкм (подвижные виды) l – 1100-1200 мкм; d – 3,90-3,95 мкм (донные виды). На основании полученных величин были рассчитаны диффузионные пространства в мышцах обеих групп рыб. Диффузионные расстояния (радиус Круга и объем тканевого цилиндра) у пелагических рыб были достоверно ниже ($p < 0,05$), а диффузионная площадь капиллярной сети и поверхностный показатель, напротив, существенно выше ($p < 0,001$). Скелетные мышцы подвижных рыб отличались сравнительно высоким содержанием общих липидов и пониженным уровнем гидратации мышечной ткани. Все выше перечисленное позволяет предположить то, что диффузия кислорода в скелетных мышцах пелагических рыб в сравнении с донными видами должна носить облегченный характер.

Ключевые слова: капиллярная сеть, диффузионные характеристики, скелетные мышцы, донные и пелагические морские рыбы.

THE DENSITY OF THE CAPILLARY NETWORK AND THE DIFFUSION CHARACTERISTICS OF THE SKELETAL MUSCLES OF BENTHIC AND PELAGIC MARINE FISH

Soldatov A.A.^{1,2}, Parfyonova I.A.²

¹ A.O. Kovalevsky Institute of Marine Biological Researches, Russian Academy of Sciences

Nakhimov Ave., 2, Sevastopol, 299011, Russia

e-mail: alekssoldatov@yandex.ru

² Sevastopol State University

Universitetskaya St., 33, Sevastopol, 299053, Russia

Abstract. The density of the capillary network (N_{ct}), the geometric characteristics of the microcirculatory vessels (length – l , radius – d) and chemical composition (total lipid and water) of white muscles (*musculus lateralis magnus*) in marine fishes were investigated. The objects of the study were two pelagic species (golden mullet, *Liza aurata*; horse mackerel, *Trachurus mediterraneus*) and two benthic species (goby, *Gobius batrachocephalus*, fish-scorpion, *Scorpaena porcus*) of fish. The N_{ct} of active species was 30-40 % higher ($p < 0.001$) and accounted for 91-95 capillary units per 1 mm² of the muscle cross-section. The vessels were shorter and smaller: l – 855-876 μ m; d – 3,80-3,85 μ m (mobile species); l – 1100-1200 μ m; d – 3,90-3,95 μ m (benthic species). On the base of the values obtained the diffusion space in