



КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Д. В. Ситанов, Д. И. Блинов

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент, Даниил Игоревич Блинов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, sitanov@isuct.ru,
daniil.blinov.2002@mail.ru

Ключевые слова:

металлы, катионы, биологические структуры, диэлектрический барьерный разряд

Аннотация. Предложен способ контроля содержания металлов в составе биологических структур, таких как листья растений, образцы тканей животного происхождения, включая кожные покровы человека. В качестве диагностической среды был использован диэлектрический барьерный разряд (ДБР) в воздухе при атмосферном давлении. Показано, что при оптимальном подборе параметров газового разряда он не будет оказывать деструктивного воздействия на ткани биологических структур, а генерация химически активных частиц в плазме будет минимальна. Основную роль при этом играет диэлектрический барьер, отделяющий исследуемый образец от электрода разрядной системы. ДБР возбуждался на частотах, близких к звуковому диапазону (не более 15 кГц), что было обусловлено требованием эмиссии ионной составляющей только из клеток на поверхности исследуемых структур. Выбор такого частотного диапазона возбуждения ДБР диктовался условиями низкого термического действия плазмы атмосферного давления на образцы растительного и животного происхождения.

Для цитирования:

Ситанов Д.В., Блинов Д.И. Контроль содержания металлов в составе биологических структур // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 65-74. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

Введение

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция слияния отдельных методологических приемов, методов и исследовательских практик различных научных и технологических центров с целью получения новых результатов в междисциплинарном знании [1]. С другой стороны, в некоторых областях исследований нарабатаны и проверены на практике методы исследований, которые могли бы быть использованы



в смежных областях с целью получения новых оригинальных результатов. Одним из перспективных направлений является плазмохимия и связанные с плазмой технологии. В настоящее время освоенными являются процессы полимеризация в плазме, синтез новых материалов с использованием плазменной стимуляции, модификация состояний поверхностей твердых неорганических материалов и материалов природного происхождения, травление металлов (полупроводников) и ряд других технологий [2-4]. При этом плазма используется не только как источник высокоэнергичных и химически-активных частиц (радикалов и ионов) [5], но и как эффективное средство диагностики [6].

Как показывают исследования, возможности плазмы для диагностических целей весьма разнообразны. Это и зондирование кристаллических структур с целью выявления дефектных образцов, и технологии распыления материалов с целью исследования их элементарного состава. Наибольшее распространение эти технологии нашли в машиностроении, легкой и электронной промышленности. В связи с этим даже появился общепринятый термин, объединяющий все эти технологические подходы – элионная обработка материалов.

С появлением нанотехнологий стали наблюдаться тенденции междисциплинарности в области фундаментальных исследований и в прикладных областях. Технологические приемы, изначально ориентированные только на промышленность, стали проникать в другие сферы, в частности, в сферу здравоохранения и тонкого органического синтеза. Так, например, плазма стала использоваться для целей стерилизации и тонкой очистки различных поверхностей от патогенов, обеззараживания воды и биологических сред от вредных веществ [7, 8]. Достаточно перспективными оказались приемы переноса ионной составляющей жидкого катода в область положительного столба тлеющего разряда, то есть в газовую фазу [9]. При этом определяющее значение стали приобретать гетерогенные процессы на границах раздела фаз [10].

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

Важно отметить, что в случае использования ДБР переменный ток будет протекать даже при наличии барьерных структур, в общем случае являющихся не проводящими при использовании постоянного тока. В биологических образцах это могут быть элементы эпителия, клеточных структур, ороговевших образований и т.д. Таким образом, в разрядах, поддерживаемых переменным электрическим полем, остается надежное средство визуализации внутреннего строения клеточных структур в виде характеристического излучения компонентов газового разряда.

При зажигании ДБР при атмосферном давлении должны фиксироваться составляющие воздуха и различные частицы, относящиеся к продуктам деструкции его компонентов. На рис. 1 показан спектр излучения искрового разряда в воздухе.

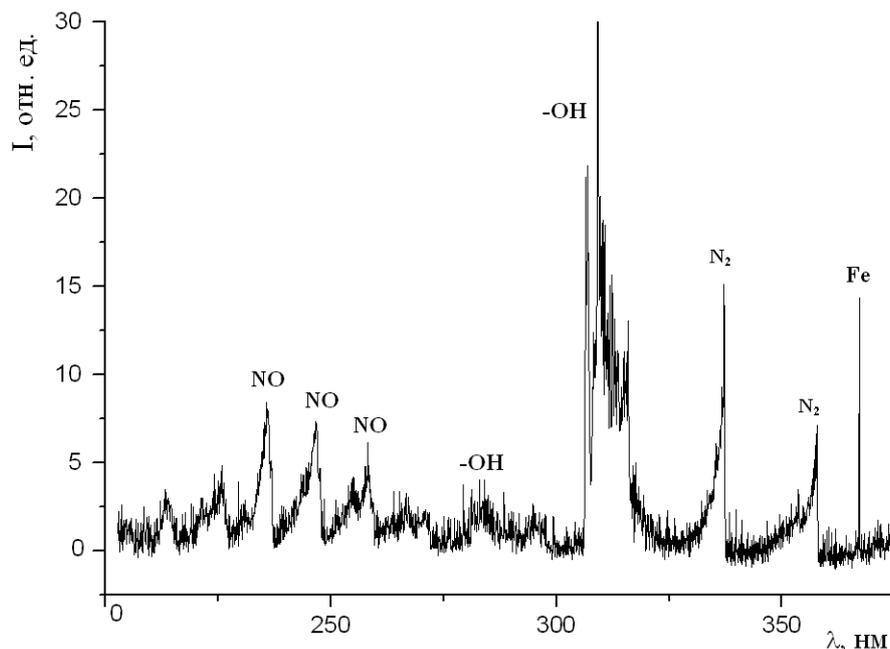


Рис. 1. Спектр излучения искрового разряда в воздухе (спектр получен при помощи промышленного спектрометра высокой разрешающей способности «Avaspec»)

На спектре хорошо видны полосы азота (вторая положительная система) с длинами волн 337 и 357 нм (переход $C_3\Pi_u \rightarrow V_3\Pi_g$), полосы радикала $-OH$ (переход $A_2\Sigma \rightarrow X_2\Pi$) и полосы γ -системы молекулы NO (переход $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) с длинами волн 236, 247 и 259 нм соответственно. Кислород обычно хорошо диссоциирует в разряде, однако линии атомарного кислорода находятся в красной области спектра, поэтому они не вошли в спектр, показанный на рис. 1. В данной работе анализ излучения компонентов воздуха в разряде не являлся основной задачей. Подобные спектры хорошо изучены и описаны в литературе. Причем наличие в спектре продуктов разложения компонент воздуха существенно зависит от типа разряда и способа его возбуждения. Так в тлеющих разрядах пониженного давления и в ДБР при атмосферном давлении вероятность зафиксировать частицы NO и радикалы $-OH$ существенно меньше, что объясняется малыми удельными мощностями, вкладываемыми в разряд, особенно при малых токах разряда и низкой температуре газа. Известно, что основным каналом образования NO является последовательность реакций с участием компонентов воздуха:



Температура, при которой фиксируется ощутимая концентрация NO , в среднем составляет 1900 К [11]. Гидроксил радикал образуется в основном при термической диссоциации остаточных паров воды в воздухе:



Вероятность протеканий процессов 1-4 существенно возрастает при увеличении тока разряда (увеличении мощности, вкладываемой в разряд) и переходе разряда из тихого диффузионного к искровому. Область перехода от одного типа разряда



к другому не имеет четкой границы, но судить об этом можно по излучению плазмы. При этом в разряде начнут инициироваться процессы 1-4, а продукты плазмохимической деструкции будут фиксироваться спектрально (см. рис. 1). Такой режим горения разряда является для нас неприемлемым, так как может привести к разрушению структуры клеток на поверхности исследуемого материала. Гарантом отсутствия перехода ДБР в искровой являлась надежность диэлектрического барьера. В ходе работы были изучены электрические прочностные характеристики различных материалов, претендующих на роль диэлектрического барьера. При этом анализировались различные материалы: стекло различной толщины, керамические пластины (толщина 0,3 мм), слюда и силиконовые покрытия. Относительно пористые материалы типа бумаги и картона не рассматривались вообще. Нам был нужен барьер, удовлетворяющий следующим требованиям: высокая величина электрической прочности, низкая чувствительность к перегреву и механическим ударам, оптимальная толщина. Немаловажным требованием являлась возможность механической обработки.

Далее приведены результаты неудачной эксплуатации установки с использованием барьеров с низкой надежностью для наших экспериментов. На рис. 2, а показан разряд с образцом тканого материала, расположенном на стеклянном диэлектрическом барьере. На рис. 2, б видно, что барьер был разрушен уже после нескольких сеансов работы.

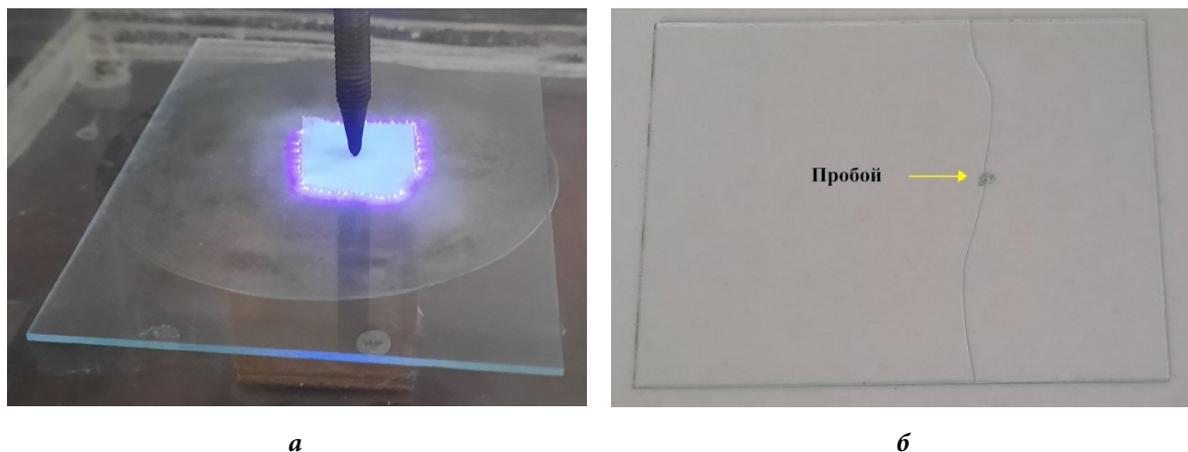


Рис. 2. Эксперименты по изучению роли стекла в качестве барьера для ДБР: а – внешний вид разряда в присутствии тканого материала; б – пробой стекла, барьер дал трещину по всей длине

При определенных условиях стекло можно использовать в качестве диэлектрического барьера, но при долгом горении разряда образовался пробой (см. рис. 2, б), локальный перегрев и стекло разрушалось. Механизм разрушения барьеров всегда был одним и тем же. Сначала образовывался локальный пробой, что приводило к локальному перегреву материала барьера, а затем наблюдалось его разрушение. От толщины барьера будет зависеть эффективность горения разряда. Чем толще барьер, тем более значительная часть мощности источника питания терялась и не могла участвовать в инициализации целевых процессов. В связи с этим для стекла не было найдено оптимального соотношения его толщины и эффективности его использования в качестве барьера.

С целью поиска оптимального варианта диэлектрика были выполнены тестовые эксперименты с силиконовым теплоотводящим ковриком с толщиной 2 мм со следующими характеристиками: плотность $\rho = 3,1 \text{ г/см}^3$; теплопроводность $\gamma = 16 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$;



электрическая прочность $\sigma = 10$ кВ/мм. Такой коврик идеально подходил в качестве материала прокладок между мощными транзисторами и радиаторами, но в нашем случае показал отрицательные результаты. Высокие напряженности полей в зоне разряда приводили к его пробое.

Лучшим вариантом оказалась листовая слюда для магнетронов в составе микроволновых печей. В заводском исполнении такие листы выдерживали напряжения на электродах разрядной системы до 20 кВ при варьировании частоты в пределах 1-50 кГц. С большими частотами в рамках данной работы мы пока не работали, что объяснялось отсутствием на данном этапе подходящего высокочастотного высоковольтного генератора.

Для наших экспериментов генератор был изготовлен самостоятельно по классической двухтактной схеме ZVS – драйвера с фиксированной частотой (при необходимости частота могла изменяться в пределах 1-50 кГц за счет внесения незначительных изменений в его конструкцию). Напряжение на выходе генератора могло меняться до 10 кВ, что было с большим запасом для целей наших экспериментов. Как уже было сказано ранее, мы работали на частотах, не превышающих 15 кГц. Выходное напряжение каждый раз подбиралось экспериментально с учетом специфики объекта исследования. Для нас являлось обязательным требование отсутствия повреждений биологических структур за счет деструктивного действия разряда.

Качественный состав жидкой фазы приповерхностных слоев биологических структур контролировался по соответствующим спектрам излучения. При этом использовался портативный малый дифракционный 55-миллиметровый спектрометр CLMG-7206 фирмы Gain Express. Спектрометр не требовал отдельного источника питания, имел малые размеры и, в связи с этим, мог использоваться даже в полевых условиях. В качестве детектора использовалась веб-камера Logitech HD Webcam C270 (1,3 Мпикс), осуществляющая автоматическую коррекцию освещенности и обеспечивающая естественную цветопередачу. Отметим, что для получения резонансных линий металлов в спектрах излучения разрешающей способности данной камеры было вполне достаточно. Схема установки показана на рис. 3.

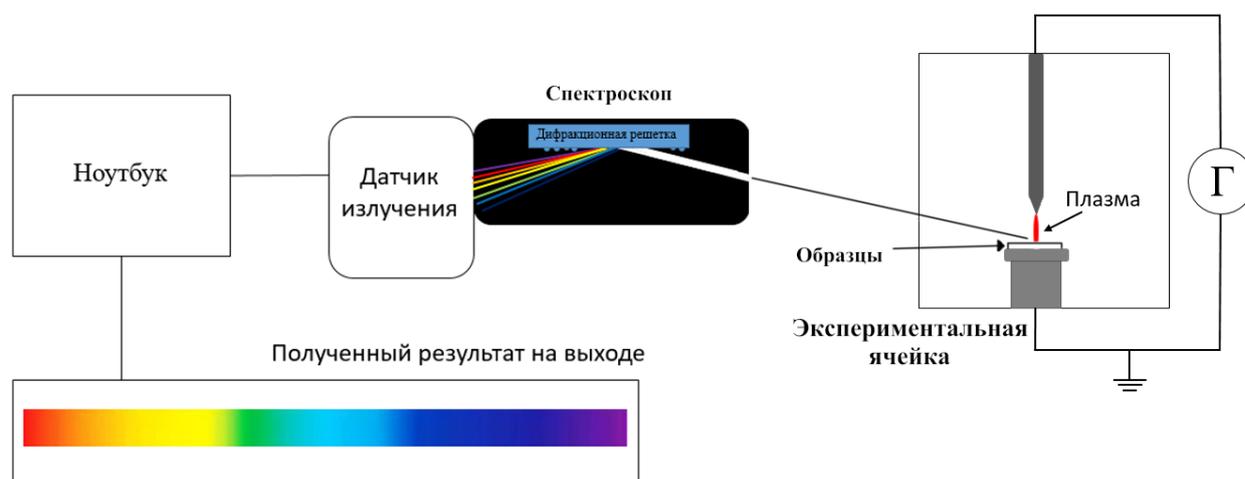


Рис. 3. Схема экспериментальной установки



Эксперименты проводились в герметичной прозрачной экспериментальной ячейке, излучение выводилось через боковое отверстие в ячейке. Исследуемые образцы помещались на заземленном столике внутри экспериментальной ячейки. Предварительно столик покрывался диэлектрическим барьером. Сам столик и второй электрод были выполнены из нержавеющей стали. Для обработки спектральных данных и получения спектров использовалось программное обеспечение публичной лаборатории «Spectral Workbench».

Особенностью программного обеспечения данной лаборатории являлось то, что получаемые спектры не были соотнесены с реальными значениями длин волн (использовалась относительная шкала). В связи с этим мы специально использовали подсветку от источника излучения с заведомо известным спектром. В нашем случае это была ртутная лампа ДРШ-250, дающая хорошо различимые линии ртути 404, 436, 545 и 546 нм. Спектр ртутной лампы показан на рис. 4. Стоит отметить, что для целей калибровки можно было использовать любые опорные сигналы, одинаковым образом воспроизводящиеся при различных условиях.

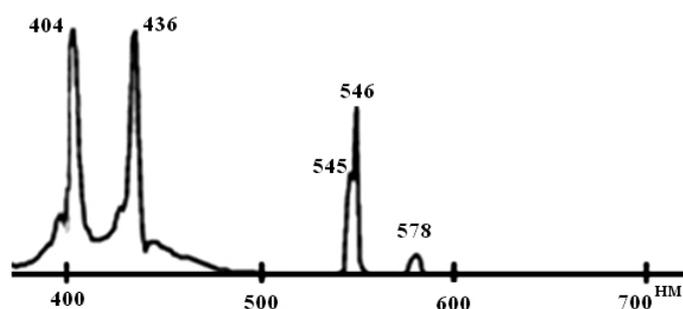


Рис. 4. Спектр излучения лампы ДРШ-250. Незначительный пик на длине волны 578 нм относится к фоновой засветке от люминесцентных ламп освещения (относится к излучению люминофора)

На рабочих спектрах в ряде случаев можно было наблюдать пики, относящиеся к фоновой засветке люминесцентных ламп, используемых для освещения лаборатории. Это излучение люминофора в видимой области спектра с длинами волн 488 и 578 нм. В нашем случае линии ртути использовались для идентификации сигналов в спектрах плазмы в присутствии изучаемых объектов. По сути, имея воспроизводимые линии в спектрах, мы рассчитывали шкалу длин волн и идентифицировали новые линии в спектрах. Так спектр, показанный на рис. 4, был искусственно снабжен шкалой абсцисс, на которую были нанесены длины волн. Это был единственный недостаток используемого программного обеспечения и спектрометра CLMG-7206, зато в результирующем спектре отсутствовали слабые сигналы, по сути, являющиеся шумом. Кроме того, это оборудование не было подвержено влиянию электромагнитных полей.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов нашего исследования мы выбрали листья растений, имеющие хорошо развитую листовую пластину. Предполагая, что влияние некоторых гипотетических негативных факторов должно приводить к резкому изменению концентрации отдельных химических элементов или соединений в составе клеток,



мы искусственно симитировали такую ситуацию. В рамках данной работы мы насыщали растения солями металлов. Выбор набора солей диктовался тем, что эти металлы и так уже входили в состав биологических структур, но их переизбыток может приводить к существенным расстройством в организме. Несмотря на то, что эксперименты проводились с листьями растений, мы считаем, что основные выводы работы можно перенести на структуры животного происхождения и человека. Данное утверждения диктуется тем, что поверхностные структуры всех биологических структур имеют похожее строение. На рис. 5 приведено схематическое изображение кутикулы, представляющей собой множества жестких, но гибких, неминеральных внешних покрытий организма или его частей, обеспечивающих его защиту. Подобное строение защитных покровов имеют все живые организмы и растения.

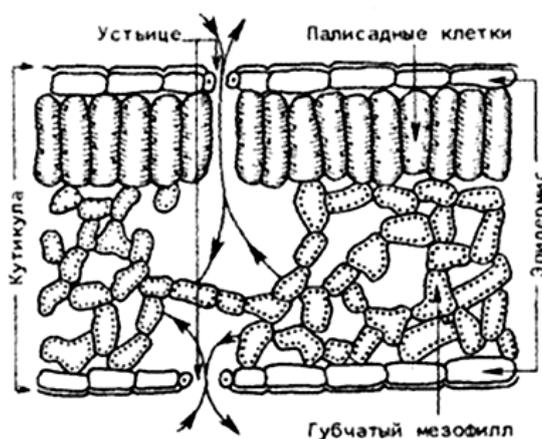


Рис. 5. Строение кутикулы (стрелками показаны каналы массообмена)

Биологические структуры, в частности листья, снаружи защищены плотной покровной тканью – эпидермисом (см. рис. 5). Под ним находится листовая мякоть (мезофилл). Палисадные клетки поглощают большую часть световой энергии. Губчатый мезофилл – участвует в процессе фотосинтеза, обеспечивая газообмен. Клетки мезофилла окружены средой, в которой присутствует вода, содержащая различные анионы и катионы. В эпидермисе расположены так называемые устьица, образованные двумя смыкающимися клетками. Через эти устьица обеспечивается испарение воды и газообмен с окружающей средой. При зажигании разряда вблизи биологической структуры в них могут реализовываться высокие напряженности электрического поля, в том числе и за счет неоднородности объекта. В таких неоднородных полях ионы жидкой фазы способны оказывать воздействия, соизмеримые с пороговыми значениями энергий ионов, при которых происходит распыление материалов в промышленных установках [12]. В клетках живого организма под действием плазмы образуются колебания с различными частотами, а под действием электромагнитных волн инициируются волновые процессы. При этом вполне вероятно, что в биологических структурах металлы, находящиеся в ионизованном состоянии, могут быть подвержены перемещению под действием электромагнитных полей. Другими словами, можно ожидать эмиссию зараженных частиц в объем плазмы с последующим их возбуждением и получением характеристического излучения. Однако переменный электрический ток



соответствующей формы, амплитуды и частоты воздействует на организм и, если его частоты соответствуют спонтанной биопотенциальной активности тканей организма, то это явление также должно способствовать эмиссии внутреннего содержимого клетки в газовую фазу. С помощью таких методик можно обнаруживать ряд заболеваний или расстройств в организме. Действительно, наличие несвойственных компонентов в составе биологических структур, а также резкое изменение соотношения необходимых могут приводить, с одной стороны, к резким интоксикациям, а с другой стороны, могут рассматриваться как признак заболевания или отравления.

Соли, выбранные для исследований, которыми мы насыщали листья растений, приведены в табл. 1. Время насыщения всегда было одинаковым и соответствовало 12 ч. Методика насыщения заключалась в погружении стебля свежевырезанного растения с листьями в раствор соли. Концентрация соли во всех опытах была одинаковой и соответствовала 10%-ной концентрации. Условия насыщения мы также пытались сделать одинаковыми. Объем жидкости в банках был неизменным, стебель растения погружался в жидкость на 5 см. В лаборатории на протяжении всего времени эксперимента поддерживалось рассеянное освещение, влияние солнечных лучей было исключено. Контакт листьев с раствором также был исключен.

Таблица 1. Образцы солей и соответствующие им длины волн характеристического излучения

Образец (соль)	Длина волны λ , нм
NaCl	589
FeCl ₃	585
MnCl ₂	602
CuCl ₂	510 и 523
ZnCl ₂	472, 481 и 636
KCl	583
MgCl ₂	571

На рис. 6 и 7 приведены примеры спектров излучения ДБР в присутствии листьев, насыщенных солями железа и меди соответственно.

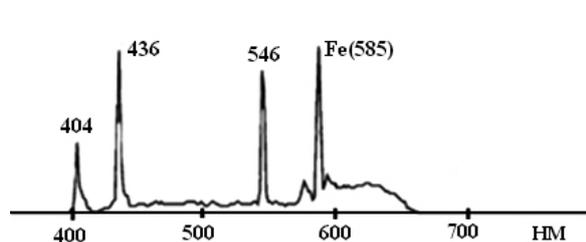


Рис. 6. Спектр излучения ДБР в присутствии образцов насыщенных солью FeCl₃

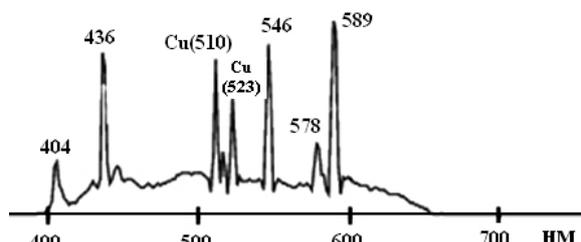


Рис. 7. Спектр излучения ДБР в присутствии образцов насыщенных солью CuCl₂

Подобные спектры были получены для всех образцов, приведенных в табл. 1. Условия возбуждения разряда подбирались экспериментально и диктовались условиями, при которых отсутствовали повреждения листьев растений после их обработки в плазме. При этом листья рассматривались под микроскопом. Эксперимент считался выполненным при неудовлетворительных условиях, если на листовой пластине наблюдались черные точки, свидетельствующие о недопустимых токах, протекающих в образце. При этом также необходимо было обеспечить условие стабильного горения



разряда с целью возможности записи спектров излучения разряда. В результате обобщения полученных результатов были определены условия безопасной обработки образцов в плазме для наших условий. Так при частотах в среднем от 1,5 до 15 кГц напряжение на электродах разрядной системы не должно превышать 4 кВ (ток разряда при этом не превышал 1 мА). Важным аспектом для успешного проведения эксперимента являлось качество образцов. Листья должны быть свежими, без признаков повреждений, обрывов и иметь естественный уровень увлажнения. Длительное хранение листьев перед экспериментом крайне нежелательно.

Заключение и рекомендации по использованию результатов

Таким образом, было показано, что с использованием ДБР возможно осуществлять эмиссию (выход в объем зоны горения разряда) ионизированных компонентов из приповерхностных слоев биологических структур с возможностью их спектрального обнаружения. Подобная методика может стать основой для изготовления портативной мобильной установки для контроля состава биологических структур как в условиях лаборатории, так и на местности. При этом в качестве исследуемых структур могут выступать не только растения, но и животные. Основным сдерживающим моментом на этом пути может стать факт неустойчивого горения разряда на низких частотах. В дальнейшем планируется расширить частотные диапазоны возбуждения ДБР, решив одновременно задачу глубины зондирования биологических структур.

Список источников

1. Полеценко К.Н., Коротаев Д.Н., Семенюк Н.А., Иванова Е.В., Коденцева Ю.В. Роль инновационных интегрированных структур в развитии высокотехнологичного сектора региональной экономики // *Российский экономический журнал*. 2023. № 5. С. 80-96. DOI: 10.52210/0130-9757_2023_5_80.
2. Yablokov M.Yu., Gil'man A.B., Strel'tsov D.R., Gaidar A.I., Kuznetsov A.A. Film growth characteristics during plasma polymerization of 1-aminonaphthalene // *High Energy Chemistry*. 2012. Vol. 46, no. 4. P. 294-295. DOI: 10.1134/S0018143912040170.
3. Kravets L.I., Lizunov N.E., Satulu V., Dinescu G., Gil'man A.B. Preparation of composite membranes by means of plasma polymerization of thiophene // *High Energy Chemistry*. 2008. Vol. 42, no. 5. P. 391-398. DOI: 10.1134/S001814390805010X.
4. Zhang B., Wang D., Tang J., Wang X., Wei Z., Nie Z., Wang B., Zhang J., Xing G., Zhang W. Ultrafast carrier relaxation dynamics of photoexcited GaAs and GaAs/AlGaAs nanowire array // *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22, no. 44. P. 25819-25826. DOI: 10.1039/d0cp04250a.
5. Sitanov D.V. Physical aspects of the chemicaly active medium formation in chlorine plasma under pulsed discharge energization // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2023. Vol. 4, no 1. P. 124-135. DOI: 10.52957/27821900_2023_01_124. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>
6. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge // *Russian Microelectronics*. 2018. Vol. 47, no. 1. P. 34-39. DOI: 10.1134/S1063739718010067.
7. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y., Sulaeva O.Y., Baburina E.M., Rybkin V.V. Water purification to remove naphthalene by treatment with dielectric-barrier discharge in oxygen // *High Energy Chemistry*. 2022. Vol. 56, no. 3. P. 208-212. DOI: 10.1134/S0018143922020047.
8. Vasilets V.N., Gutsol A., Shekhter A.B., Fridman A. Plasma medicine // *High Energy Chemistry*. 2009. Vol. 43, no. 3. P. 229-233. DOI: 10.1134/S0018143909030126.



9. **Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А., Хлюстова А.В.** Плазменно-растворный синтез слоистых двойных гидроксидов Zn-Al // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 11. С. 1177-1183. DOI: 10.31857/S0002337X2211001X.
10. **Sitanov D.V., Pivovarenok S.A.** Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma // *Plasma Physics Reports*. 2018. Vol. 44, no. 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
11. **Василец В.Н.** Плазмохимическое получение оксидов азота в воздушной плазме для медицинских целей // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 5. С. 4-13. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5958.
12. **Подорожний О.В., Румянцев А.В., Волков Р.Л., Боргардт Н.И.** Моделирование процессов распыления материала и имплантации галлия при воздействии фокусированного ионного пучка на кремниевую подложку // *Известия вузов. Электроника*. 2023. Т. 28, № 5. С. 555-568. DOI: 10.24151/1561-5405-2023-28-5-555-568.

Поступила в редакцию 28.12.2023

Одобрена после рецензирования 17.01.2024

Принята к опубликованию 31.01.2024