

УДК 532.782:532:541.64

О МЕХАНИЗМЕ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БИОПОЛИМЕРОВ*Григорьев С. В., Зубков Л. А., Маренина Е. Н.,  
Михайлов И. Г., Савина Л. И.*

Измерены скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвука в яичном белке и 10%-ном водном растворе сывороточного бычьего альбумина. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука от частоты имеет релаксационный характер с широким спектром времен. Обсуждаются возможные механизмы наблюдаемой акустической релаксации.

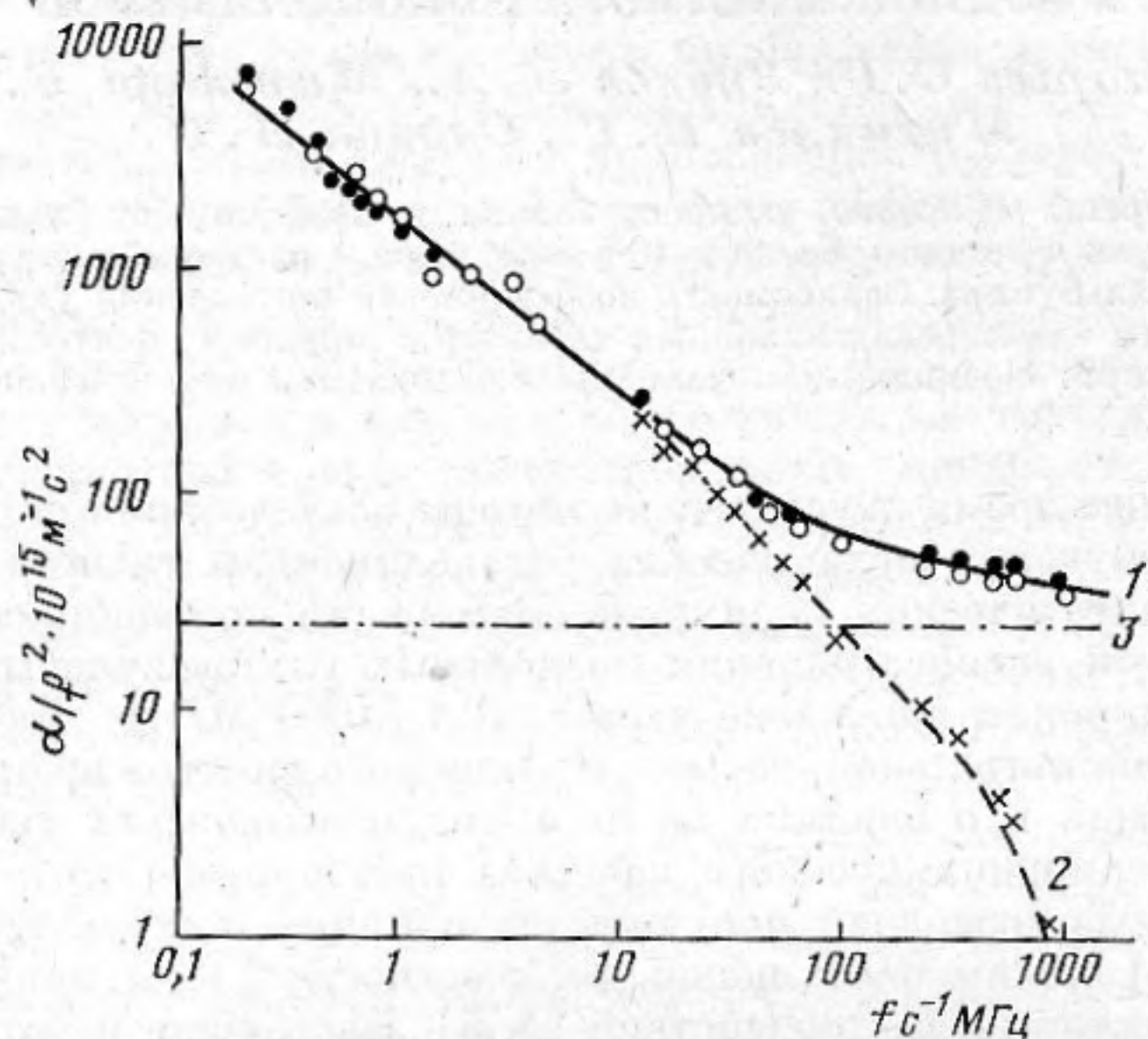
В настоящее время акустические методы исследования широко используются для изучения механических релаксационных свойств растворов и расплавов синтетических полимеров. Измерения коэффициента поглощения и скорости распространения продольных ультразвуковых волн, проводимые в широком диапазоне частот (0,1–1000 МГц) дают надежные сведения о действительной форме наблюдаемого спектра времен акустической релаксации и о влиянии на него микроскопических свойств макромолекул и термодинамического качества растворителя. Эти экспериментальные данные позволяют получить информацию о структуре [1] и подвижности [2] полимерных цепей, их жесткости [3] и природе внутри- и межмолекулярных взаимодействий [4, 5]. Настоящая работа посвящена аналогичным исследованиям некоторых водных растворов биополимеров. Подобные исследования представляют интерес с точки зрения выяснения вопроса о механизме акустического поглощения в биологических системах, что особенно важно для расшифровки данных, получаемых при ультразвуковой медицинской диагностике.

Объектами исследований являлись натуральный яичный белок (рН 4,7) и водный раствор сывороточного бычьего альбумина (рН 4,6). Согласно литературным данным [6], яичный белок в своем естественном состоянии содержит примерно 88% воды, около 10% протеина и небольшое количество различных добавок, поэтому в первом приближении подобную систему можно рассматривать как 10%-ный водный раствор белка. В соответствии с этим в качестве второго объекта был выбран 10%-ный водный раствор сывороточного бычьего альбумина с молекулярным весом примерно  $7 \cdot 10^4$ .

Коэффициент акустического поглощения измерялся в диапазоне частот от 0,1 до 1000 МГц при температуре 293 К. Диапазон частот в четыре декады перекрывался комплексом аппаратуры, состоящим из трех ультразвуковых установок. На частотах 0,1–2 МГц использовался метод статистической реверберации [7], в интервале 3–1000 МГц применялся импульсный метод переменного расстояния [8]. Погрешность измерений на частотах от 0,1 до 2 МГц составляла 10–15%, в области частот 3–100 МГц — 5–7% и около 10% на частотах выше 245 МГц. Одновременно была измерена скорость распространения ультразвуковых волн  $V$  при температуре 293 К на частоте 1 МГц интерферометрическим методом с точностью 0,05% [9]. Было найдено, что для белка  $V=1515$  м/с, для раствора альбумина  $V=1520$  м/с.

Результаты измерений акустического поглощения  $\alpha$  приведены на фиг. 1 в виде зависимости  $\alpha/f^2$  от частоты ультразвука  $f$ . Из фигуры следует, что как в яичном белке, так и в растворе альбумина на всех использованных частотах акустическое поглощение в пределах погрешности эксперимента совпадает, а зависимость величины  $\alpha/f^2$  от частоты имеет релаксационный характер. В области частот выше 200 МГц наблюдается

предельное высокочастотное значение  $(\alpha/f^2)_\infty$ , заметно превышающее поглощение в чистой воде. Если нанести на график экспериментальные точки, соответствующие величине дополнительного поглощения  $\Delta\alpha/f^2 = \alpha/f^2 - (\alpha/f^2)_\infty$ , то, как следует из фигуры, частотная зависимость  $\Delta\alpha/f^2$  представляет собой релаксационную кривую с широким спектром времен, которая формально может быть описана степенной функцией  $f^n$  с показателем степени  $n$ , зависящим от частоты. До 10 МГц  $n = -1$ , затем его величина плавно уменьшается и становится равной  $-2$  на частотах выше 300 МГц. Анализ показывает, что в данном случае величина  $\Delta\alpha/f^2$  может



Фиг. 1. Частотная зависимость величины  $\alpha/f^2$  (1) и  $\Delta\alpha/f^2$  (2) для яичного белка и раствора альбумина; 3 —  $\alpha/f^2$  для воды

быть феноменологически определена как мнимая часть зеркально обращенного распределения Дэвидсона — Коула и аналитически представлена выражением [10]:

$$\Delta\alpha/f^2 \propto \frac{1}{\omega \tau_{\min}} \operatorname{Im} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{1}{i\omega \tau_{\min}} \right)^{-\gamma} \right]$$

с параметром  $\gamma \rightarrow 0$ . Здесь  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота, а  $\tau_{\min}$  — некоторое характеристическое время, соответствующее переходу от широкого релаксационного спектра к кривой с последним минимальным временем релаксации. Теоретическая кривая, построенная по вышеуказанному выражению, показана на фигуре штриховой линией. Как следует из фигуры, экспериментальные точки удовлетворительно совпадают с теоретической кривой при значении  $\tau_{\min} = 1,8 \cdot 10^{-10}$  с, что соответствует максимальной частоте релаксации  $f_{\max} = (2\pi\tau_{\min})^{-1} = 900$  МГц.

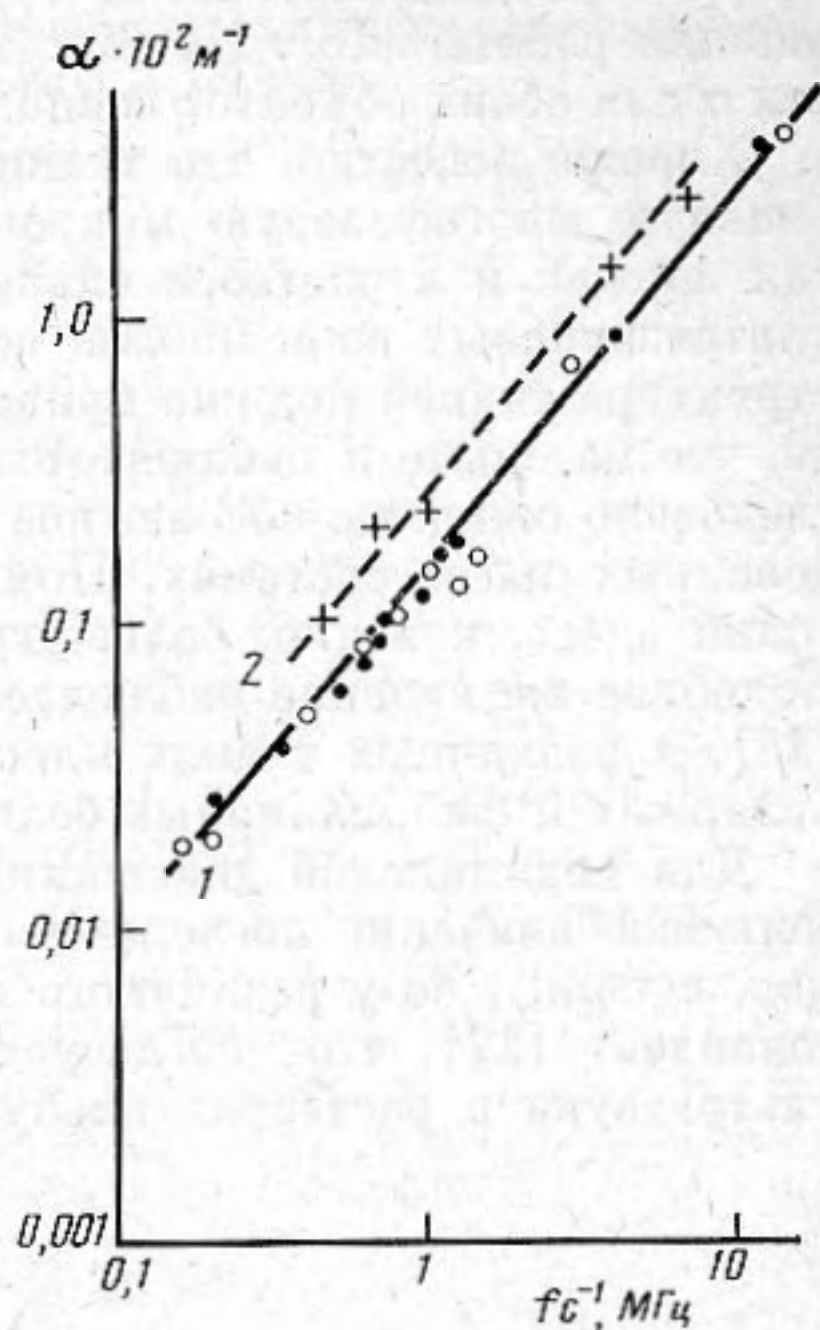
Переходя к обсуждению результатов, прежде всего нужно отметить, что полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены с точки зрения теории поглощения ультразвуковых волн в растворах синтетических полимеров по двум причинам. Во-первых, как показали наши измерения статической вязкости, величина классического поглощения, рассчитанного по известной формуле Стокса [11], равна  $30 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$  для белка и  $15 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$  для раствора альбумина. Эти величины, как следует из фиг. 1, много меньше экспериментально измеренных значений, и, следовательно, наблюдаемая акустическая релаксация обусловлена объемной вязкостью, что не соответствует представлениям о структурном характере механических релаксационных свойств растворов синтетических полимеров, при котором должна иметь место одновременно релаксация как объемной, так и сдвиговой вязкости. Кроме того, форма наблюдаемого спектра не соответствует теоретической, так как теория поглощения ультразвуковых волн в растворах полимеров хотя и предсказывает степенную зави-

симось величины  $\Delta\alpha/f^2$  от частоты, но с показателем степени, заключенным в пределах от  $-1/2$  до  $-1/3$  (см., например, работу [2] и цитированную в этой работе литературу). Таким образом, обычные полимерные модели не могут быть применены для объяснения наших экспериментальных результатов.

Акустические измерения показывают (см., например, [11]), что во многих жидкостях на ультразвуковых частотах, также как и в нашем эксперименте, наблюдается релаксация только объемной вязкости. Это имеет место в том случае, когда основным механизмом, ответственным за акустическое поглощение, являются процессы поворотной изомерии, кнезеровская релаксация, связанная с запаздывающим обменом энергии между поступательными и внутренними степенями свободы молекул, химическая релаксация и т. д. Однако эти релаксационные механизмы не могут быть применены для объяснения наших экспериментальных результатов, поскольку все они приводят, как правило, к процессу с одним временем релаксации, а не к широкому спектру, как наблюдается на опыте.

В связи с обсуждаемой проблемой следует отметить, что частотная зависимость акустического поглощения вида  $\Delta\alpha/f^2 \propto 1/f$  наблюдается в некоторых дисперсных системах, например в суспензиях полимерных частиц [12, 13]. Исследованные нами системы также не являются однородными растворами. Молекулы альбумина в водной среде образуют компактные глобулы, а при достаточно большой концентрации могут возникать агрегаты глобул макроскопических размеров, что приводит к образованию неоднородной двухфазной среды. Средние размеры неоднородностей или глобулярных агрегатов исследованных нами объектов были определены методом рассеяния света. Источником света был гелий-неоновый лазер с длиной волны 0,633 мкм. Измерение индикатрисы рассеяния производилось на аппаратуре, описанной в работе [14]. Перед исследованиями с целью удаления посторонних твердых частиц дистиллированная вода и раствор альбумина пропускались через фильтр с размерами пор  $\sim 0,5$  мкм. Исследования показали, что в диапазоне углов от  $15^\circ$  до  $60^\circ$  индикатриса рассеяния с достаточной точностью соответствует дебаевской функции рассеяния со средним размером неоднородностей 0,3 мкм даже для 3%-ного раствора. При больших углах наблюдается отклонение от этой зависимости, что указывает на наличие заметной полидисперсности существующих неоднородностей.

По существующим представлениям, потери ультразвуковой энергии в дисперсных системах могут быть вызваны или механизмами вязкого трения, возникающим вследствие запаздывания движения дисперсных частиц относительно движения частиц среды в звуковой волне [15], или запаздыванием теплообмена между двумя фазами, обусловленным различиями их термодинамических характеристик [16]. Выше было сказано, что поглощение ультразвуковых волн в растворе альбумина определяется объемной вязкостью и что влиянием сдвиговой вязкости можно пренебречь. Поэтому можно считать, что наиболее вероятным механизмом поглощения звука в исследованных средах является механизм запаздывания теплообмена.



Фиг. 2. Частотные зависимости акустического поглощения  $\alpha$  для яичного белка, раствора альбумина (1) и для печени млекопитающего (2)

В связи с изложенным интересно сопоставить наши измерения с измерениями поглощения ультразвуковых волн в тканях млекопитающих. Было установлено (см., например, работы [17, 18]), что во всех тканях всех исследованных животных поглощение ультразвуковых волн в диапазоне частот до 10 МГц имеет линейную зависимость от частоты, а абсолютное значение поглощения определяется типом ткани. На фиг. 2 представлены частотные зависимости коэффициента акустического поглощения в исследованных нами в растворах и печени млекопитающего по данным работы [18]. Из фиг. 2 видно, что характер частотной зависимости  $\alpha$  для обоих объектов совпадает.

Хорошо известно, что ткани млекопитающих представляют собой стабильную многофазовую микронеоднородную систему. В такой системе, так же как и в растворе альбумина, термический механизм поглощения ультразвуковых волн вполне возможен. Сложная полидисперсная макроструктура тканей должна приводить к появлению релаксационного спектра, что на опыте и наблюдается. На фиг. 2, кроме того, видно, что, как и следовало ожидать, абсолютное значение  $\alpha$  в печени больше, чем в исследованных нами системах. Помимо более сложной макроструктуры этой ткани здесь, конечно, большую роль играет и ее биохимический состав. Подобное же явление наблюдается и в других тканях. По данным работы [18], в различных тканях млекопитающих содержится от 10 до 40% глобулярных и фибриллярных белков, от 1 до 10% липидов и 70–80% воды.

Для медицинской диагностики представляет интерес тот факт, что абсолютное значение поглощения в тканях одного и того же типа (например, печени), но у различного вида животных в пределах точности опыта совпадает [17], что согласуется с нашими измерениями поглощения ультразвука в растворах альбуминов различного происхождения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хаунтман П. Влияние ацетатных групп на ультразвуковое поглощение в водных растворах ПВС.— Вестн. ЛГУ, 1979, т. 16, с. 93–101.
2. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Акустическая релаксация в растворах ацетилцеллюлозы.— Акуст. ж., 1976, т. 22, № 4, с. 505–511.
3. Григорьев С. Б., Киценко Л. А., Михайлов И. Г. Исследование акустической релаксации в концентрированных растворах жесткоцепных полимеров: Сб. докл. I Всес. симпозиума по акустооптической спектроскопии. Ташкент: Фан, 1976, с. 45–49.
4. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. Влияние растворителя на частотную зависимость коэффициента поглощения ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров.— Акуст. ж., 1975, т. 21, № 5, с. 686–693.
5. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Хаунтман П. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах некоторых полимеров винилового ряда.— Акуст. ж., 1979, т. 25, № 3, с. 373–377.
6. Biochemist's handbook / Ed. by Cyril Long. London Spon, 1961, p. 763.
7. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Измерения поглощения звуковых волн в жидкостях на частотах 50 кГц – 4 МГц.— Акуст. ж., 1974, т. 20, № 2, с. 288–293.
8. Бородин В. Н., Григорьев С. Б., Кулешов А. А., Михайлов И. Г. Поглощение продольных ультразвуковых волн в водных растворах некоторых полимеров.— Акуст. ж., 1974, т. 20, № 3, с. 360–366.
9. Михайлов И. Г., Савина Л. И., Феофанов Г. Н. Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов.— Вестн. ЛГУ, 1957, т. 22, с. 25–45.
10. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. Поглощение продольных ультразвуковых волн в растворах полимеров в области высоких частот.— Акуст. ж., 1973, т. 19, № 5, с. 671–676.
11. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики.— М.: Наука, 1964.
12. Grigorjev S. B., Hauptmann P., Manucarov Ju. S., Mikhajlov I. G., Rothe B. Ergebnisse von ultraschallabsorptionsmessungen in Polyvinylacetat, Polyacrilat und ausgewählten Terpolymeren in Lösung und Dispersion.— Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 6, S. 348–352.
13. Blue J. E., McLeroy E. G. Attenuation of Sound in Suspensions and Gels.— J. Acoust. Soc. Amer., 1968, v. 4, № 6, p. 1145–1149.

14. *Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П.* Учет двухкратного рассеяния света при определении критических индексов.— *ЖЭТФ*, 1980, № 78, с. 1051–1061.
15. *Рытов С. М., Владимирский В. В., Галанин М. Д.* Распространение звука в дисперсных системах.— *ЖЭТФ*, 1938, т. 8, № 5, с. 614–626.
16. *Исакович М. А. Л. И. Мандельштам* и распространение звука в микронеоднородных средах.— *Успехи физ. наук*, 1979, т. 129, № 3, с. 531–540.
17. *Goss S. A., Johnston R. L., Dunn F.* Comprehensive compilation of empirical ultrasonic properties of mammalian tissues.— *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1978, v. 64, № 2, p. 423–457.
18. *Goss S. A., Frizzel L. A., Dunn F.* Ultrasonic absorption and attenuation in mammalian tissues.— *Ultrasound Med. Biol.*, 1979, v. 5, № 3, p. 181–186.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
19.VI.1981