

Katarzyna DOBROWOLSKA, Tomasz R. SOSNOWSKI

e-mail: Tomasz.Sosnowski@pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Zmiany ściśliwości powierzchniowej w układzie woda-powietrze zawierającym DPPC i wielościennie nanorurki węglowe

Wstęp

Surfaktant płucny (SP) odgrywa ważną rolę w fizjologii układu oddechowego, wpływając - dzięki swojej specyficznej aktywności powierzchniowej - zarówno na mechanikę oddychania, jak i na przebieg procesów transportu masy w płucach [Sosnowski, 2006]. Surfaktant płucny pełni m.in. funkcję bariery, na którą natrafiają zanieczyszczenia aerozolowe osadzające się wewnątrz płuc. Głównymi powierzchniowo czynnymi składnikami SP są fosfolipidy, wśród których wagowo dominuje DPPC (1,2 - dipalmitylfosfatydylocholina). Jest ona często traktowana jako podstawowy fizykochemiczny model surfaktantu płucnego w badaniach eksperymentalnych *in vitro* dotyczących procesów przebiegających w układzie fizjologicznym [Sosnowski i in., 2017]. Badając dynamiczne zjawiska powierzchniowe w układzie z ruchomą powierzchnią ciecz-gaz zawierającą molekuły DPPC, można również określić potencjalną szkodliwość wdychanych zanieczyszczeń pyłowych (lub gazowych) na SP [Podgórski i in., 2001; Kondej i Sosnowski, 2016]. Coraz powszechniejsze zastosowania technologiczne nanocząstek sprawia, że w centrum uwagi znajdują się potencjalne zagrożenia wynikające z ich przedostawania się do organizmu na drodze inhalacji [Maynard i Kuempel, 2005]. W niniejszej pracy podjęto analizę oddziaływania wybranych nanomateriałów węglowych z modelową warstwą SP.

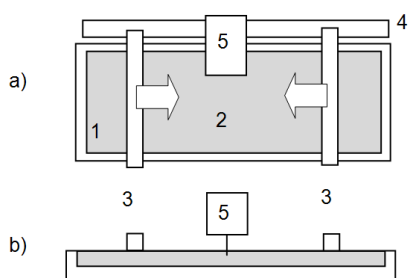
Badania doświadczalne

W badaniach skoncentrowano się na ocenie dynamicznej odpowiedzi powierzchni woda-powietrze zawierającej film DPPC na deformację.

Aparatura. Pomiary wykonano w wadze *Langmuira-Wilhelmy'ego* (Minitrough - KSV, Finlandia), schematycznie pokazanej na rys.1. W płytkiej rynience z wodą - 1 nanosi się na obszar - 2 monowarstwę fosfolipidu (DPPC - *Sigma-Aldrich*, czystość >99,5%) z roztworu chloroformowego (1 mg/ml), a następnie dokonuje się jej sprężania za pomocą dwóch symetrycznych barierok - 3 poruszanych przez napęd - 4. Ciśnienie powierzchniowe jest monitorowane za pomocą płytki Wilhelmy'ego połączonej z przetwornikiem siły - 5.

Metodyka. W opisanym urządzeniu prowadzono dynamiczną kompresję powierzchni międzyfazowej przy różnych prędkościach przesuwu barierok ściskających (40, 80 i 120 mm/min). Proces ten przybliżył stan fizjologiczny redukcji powierzchni pęcherzyków płucnych podczas wydechu.

Jako subfazę stosowano wodę oczyszczoną w układzie z odwróconą osmozą (*Puricom*, USA). Ze względu na biomedyczny aspekt prowadzonych badań, wszystkie doświadczenia wykonywano w temperaturze fizjologicznej ($37 \pm 0,3^\circ\text{C}$).



Rys.1. Szcik wagi *Langmuira-Wilhelmy'ego*: widok z góry (a) i przekrój boczny (b). Opis oznaczeń w tekście

Izotermy kompresji. W wyniku pomiarów wyznaczono tzw. izotermy kompresji, czyli zależności $\pi(A)$, gdzie π [(mN)/m] jest chwilowym ciśnieniem powierzchniowym w układzie, zdefiniowanym jako:

$$\pi = \sigma_{\text{woda}} - \sigma \quad (1)$$

gdzie: σ - napięcie powierzchniowe, A - pole powierzchni przypadającej na cząsteczkę DPPC [$\text{\AA}^2/\text{cząst}$]. W oparciu o przebiegi izoterm wyliczono ściśliwość powierzchni:

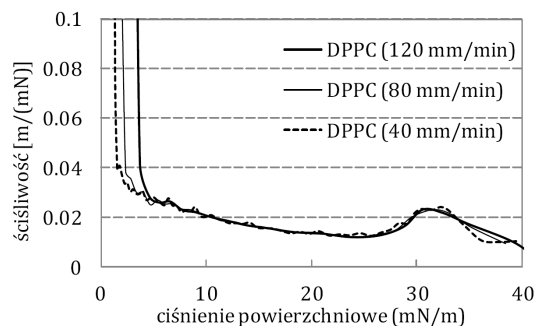
$$\kappa = - \frac{1}{A} \frac{dA}{d\pi} \quad (2)$$

która stanowi odwrotność dylatacyjnej sprężystości powierzchniowej (ϵ) wg definicji *Gibbsa* [Lyklema, 2000]. Parametr κ [m/(mN)] ma więc sens reologiczny i jest miarą podatności powierzchni ciecz-gaz na deformację o charakterze dylatacyjnym (w analizowanym przypadku - na jej kontrakcję). Na powierzchni o wysokiej ściśliwości (a więc o niskiej elastyczności) deformacja nie będzie wywoływała dużych zmian π ; powierzchnia taka będzie więc podatna na deformację. Wartości współczynników κ lub ϵ wynikają z oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy ciecz-gaz. Silne oddziaływanie, odpowiadające skondensowanym filmom powierzchniowym, prowadzi do wysokich wartości sprężystości i niskich ściśliwości.

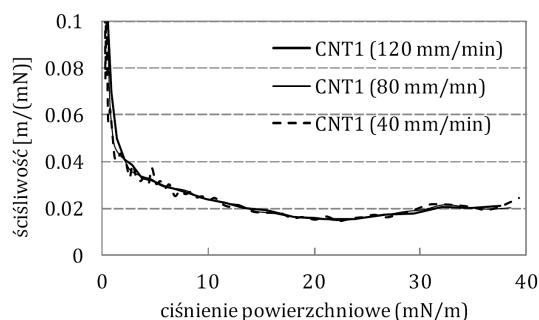
Nanorurki węglowe. W opisanym układzie pomiarowym badano wpływ wielościennych nanorurek węglowych na parametry reologiczne powierzchni ciecz-gaz, stosując dwa typy materiałów: wielościennie nanorurki hydrofobowe (*CNT Co., Ltd.* - Korea) - oznaczone jako CNT1 oraz nanorurki hydrofilowe oznaczone jako CNT2, które otrzymano przez utlenienie nanorurek hydrofobowych. Stężenia cząstek wyznaczono w oparciu o obliczenie hipotetycznej depozycji wdychanych nanomateriałów zawartych w powietrzu [Kondej i Sosnowski, 2013], uzyskując wartości na poziomie $0,0025 \pm 0,01 \text{ mg/cm}^3$ (względem objętości całej cieczy w układzie). Cząstki hydrofobowe napyłano w formie proszku na powierzchnię monowarstwy, zaś cząstki hydrofilowe wprowadzono do subfazy wodnej w formie zawiesiny, po uprzednim rozproszeniu w ultradźwiękach.

Wyniki i dyskusja

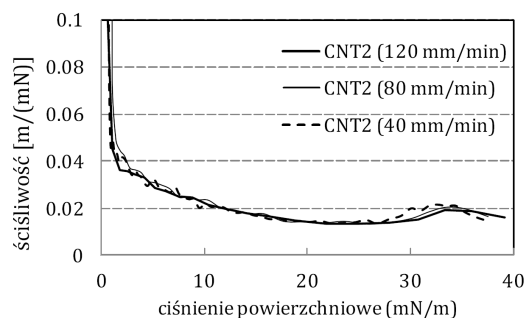
Na rys. 2-4 przedstawiono wyznaczone zależności ściśliwości od chwilowego ciśnienia powierzchniowego w układzie, tj. $\kappa(\pi)$, dla różnych szybkości prowadzenia kompresji powierzchni ciecz-gaz. Zależność uzyskana dla czystego fosfolipidu (Rys. 2) ilustruje zmiany organizacji nierozpuszczalnego filmu powierzchniowego w trakcie jego zateżenia w miarę zmniejszania się dostępnego pola powierzchni. Przy niskich wartościach π , a więc w tzw. stanie gazowym monowarstwy, ściśliwość powierzchni jest bardzo wysoka, gdyż oddziaływania międzycząsteczkowe na powierzchni są słabe wskutek znacznego oddalenia molekuł od siebie. W miarę wzrostu ciśnienia powierzchniowego, spadają odległości międzycząsteczkowe (tzw. faza cieczy rozprężonej, LE), a więc oddziaływania są silniejsze i ściśliwość spada do wartości około 0,013-0,015 m/(mN). Wzrost ściśliwości przy $\pi \approx 25 \pm 30 \text{ mN/m}$ odpowiada obszarowi przejścia fazowego w monowarstwie DPPC, od stanu cieczy rozprężonej do fazy cieczy skondensowanej (LC). Obszar przejściowy, w którym zaczynają się procesy kondensacji na powierzchni, charakteryzuje się wyższą ściśliwością do momentu, gdy film uzyska strukturę w pełni skondensowaną. Wówczas następuje silny spadek κ (zwykle powyżej ok. 40 mN/m - nie uwzględniony w naszych



Rys.2. Zależność ściśliwości powierzchni międzyfazowej woda-powietrze w obecności DPPC od szybkości deformacji (kompresji) powierzchni. $T = 37 \pm 0,3^\circ\text{C}$.



Rys.3. Zależność ściśliwości powierzchni międzyfazowej woda-powietrze w obecności DPPC i nanorurek hydrofobowych CNT1 (stężenie $0,01 \text{ mg/cm}^3$) od szybkości deformacji (kompresji) powierzchni. $T = 37 \pm 0,3^\circ\text{C}$.



Rys.4. Zależność ściśliwości powierzchni międzyfazowej woda-powietrze w obecności DPPC i nanorurek hydrofilowych CNT2 (stężenie $0,005 \text{ mg/cm}^3$) od szybkości deformacji (kompresji) powierzchni. $T = 37 \pm 0,3^\circ\text{C}$.

pomiarach) aż do wartości bliskiej zero (nieskończona wartość ϵ) osiąganą dla powierzchni, której nie można już dalej sprężać bez zerwania ciągłości monowarstwy (tzw. *collapse*). Wyniki uzyskane dla czystej DPPC pokazują wpływ szybkości kompresji powierzchni na obserwowane zależności $\kappa(\pi)$, szczególnie w zakresie niskich ciśnień. Szybkość sprężania filmu nie wpływa jednak na położenie i wartość maksimum κ w obszarze współistnienia faz LE i LC (występuje ono przy $\pi \approx 31,5 \text{ mN/m}$).

Obecność nanorurek, zarówno hydrofobowych CNT1, jak i hydrofilowych CNT2, zmienia przebieg zależności $\kappa(\pi)$, co ilustrują rys. 3 i 4. W przypadku CNT1 nie występuje wyraźne lokalne maksimum ściśliwości, jednak obserwuje się szerszy zakres π , w którym wartość κ rośnie, co odpowiada współistnieniu faz LE i LC. Dla nanorurek hydrofilowych CNT2 można stwierdzić istnienie lokalnego maksimum ściśliwości przy $\pi \approx 32-34 \text{ mN/m}$, które ma nieznacznie niższą wartość niż w przypadku powierzchni zawierającej czysty fosfolipid. Szerokość obszaru o niskiej ściśliwości ($<0,02 \text{ m/(mN)}$) jest – w porównaniu z układem zawierającym tylko DPPC – nieco większa dla CNT2 niż CNT1. W przypadku cząstek CNT1 widać również wartość minimalną ściśliwości. Zaobserwowane zmiany przebiegu zależności $\kappa(\pi)$ wskazują, że obecność nanorurek węglowych wpły-

wa na organizację cząsteczek DPPC na kompresowanej powierzchni woda-powietrze. Brak ostrego maksimum ściśliwości oznacza, że nanocząstki węglowe (szczególnie CNT1) wpływają na przebieg kondensacji kompresowanego filmu fosfolipidowego. Pewne podobieństwo efektów uzyskanych dla obu typów nanorurek może wynikać z faktu, że jedne z nich oddziałują z hydrofobowymi, zaś drugie – z hydrofilowymi fragmentami amfifilowych molekuł DPPC obecnych na powierzchni ciecz-gaz, w każdym przypadku wpływając na siły oddziaływań między cząsteczkami fosfolipidu. Bardziej szczegółową analizę mechanizmów oddziaływania nanocząstek o różnej hydrofilowości z monowarstwą fosfolipidową omówili m.in. Guzman i in., [2011].

Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań oddziaływania nanorurek węglowych na monowarstwę fosfolipidową na ruchomej powierzchni woda-powietrze, stanowiącej uproszczony model fizykochemiczny surfaktantu płucnego.

Zwrócono uwagę na zaburzenia cech mechanicznych (reologicznych) powierzchni ciecz-gaz poddawanej kompresji, co odpowiada fazie wydechu w cyklu oddechowym.

Stwierdzono, że obecność materiałów węglowych wzmacnia wzajemne oddziaływania między cząsteczkami DPPC obecnymi na powierzchni, co pociąga za sobą zmianę dylatacyjnych właściwości reologicznych obszaru powierzchniowego i jej mechanicznej podatności na deformację. Skutkiem tego będzie częściowo zaburzony charakter zmian dynamicznego ciśnienia/napięcia powierzchniowego. W rzeczywistym układzie SP zmiany te propagują efekty Marangoniego, wpływając na przebiegu procesów wymiany masy w płucach.

więc oczekiwać, że inhalacja nanorurek węglowych nie jest objętna z punktu widzenia fizykochemicznych właściwości surfaktantu płucnego *in vivo*, choć efektów faktycznie niebezpiecznych dla zdrowia należy oczekiwać dopiero przy bardzo wysokich dawkach nanomateriałów osadzonych na powierzchni płuc.

LITERATURA

- Guzman E., Liggieri L., Santini E., Ferrari M., Ravera F. (2011). Effect of hydrophilic and hydrophobic nanoparticles on the surface pressure response of DPPC monolayers. *J. Phys. Chem. C*, 115, 21715–21722. DOI: 10.1021/jp207713x
- Kondej D., Sosnowski T.R. (2013). Alteration of biophysical activity of pulmonary surfactant by aluminosilicate nanoparticles. *Inhalation Toxicol.*, 25, 77-83. DOI: 10.3109/08958378.2012.756087
- Kondej D., Sosnowski T.R. (2016). Effect of clay nanoparticles on model lung surfactant: a potential marker of hazard from nanoaerosol inhalation. *Env. Sci. Pollut. Res.*, 23, 4660-4669. DOI: 10.1007/s11356-015-5610-4
- Lyklema J. (2000). *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol. III. Liquid-Fluid Interfaces*. Academic Press, San Diego
- Maynard A. D., Kuempel E. D. (2005). Airborne nanostructured particles and occupational health. *J. Nanoparticle Res.* 7, 587-614. DOI: 10.1007/s11051-005-6770-9
- Podgórski A., Sosnowski T.R., Gradoń L. (2001). Deactivation of the pulmonary surfactant dynamics by toxic aerosols and gases. *J. Aerosol Med.*, 14, 455-466. DOI: 10.1089/08942680152744668.
- Sosnowski T.R. (2006). *Efekty dynamiczne w układach ciecz-gaz z aktywną powierzchnią międzyfazową*. OWPW, Warszawa.
- Sosnowski T.R., Koliński M., Gradoń L. (2011). Interactions of benzo[a]pyrene and diesel exhaust particulate matter with the lung surfactant system. *Ann. Occup. Hyg.*, 55, 329-338. DOI: 10.1093/annhyg/mer007
- Sosnowski T.R., Kubski P., Wojciechowski K. (2017). New experimental model of pulmonary surfactant for biophysical studies. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 519, 27-33. DOI:10.1016/j.colsurfa.2016.06.044

Praca finansowana z projektu Narodowego Centrum Nauki nr 2017/13/B/ST8/00808.

Autorzy dziękują p. dr inż. Marcie Mazurkiewicz-Pawlickiej za udostępnienie próbek nanomateriałów