

Instytut Fizyki UMCS

Władysław BULANDA

**Piroelektryczność tkanek zwierzęcych**

Pyroelectricity of Animal Tissues

Пироэлектричество тканей животных

Wykrycie efektu piroelektrycznego w związkach organicznych dało podstawę do przypuszczeń o możliwości występowania tego efektu w tkankach. Właściwości piroelektryczne tkanek zostały po raz pierwszy stwierdzone doświadczalnie w roku 1966, w eksperymentach pokazujących występowanie tego efektu w ścięgnie i kości [21]. Dalsze doświadczenia wykazały, że własności piroelektryczne występują w wielu innych strukturach biologicznych i piroelektryczność jest własnością występującą dosyć powszechnie w organizmach żywych [2, 3, 4, 6, 16, 23, 24]. Ciała piroelektryczne charakteryzują się trwałą, makroskopową polaryzacją elektryczną, która została stwierdzona w wielu strukturach biologicznych [5, 6, 7, 10].

Warunki wstępne, które umożliwiają występowanie polaryzacji makroskopowej zarówno w związkach nieorganicznych jak i w substancjach biologicznych wymagają, aby składowe molekuly posiadały trwałe dipolowe momenty elektryczne i aby momenty te zostały uporządkowane w jednym kierunku, równoległe do siebie [6, 13, 28]. W stanie uporządkowania substancje te mają trwały moment dipolowy zarówno w skali mikro- jak i makroskopowej. W molekułach o kształcie wydłużonym, podobnie jak w strukturach ciekłokrystalicznych, uporządkowanie momentów dipolowych molekuł występuje spontanicznie [6, 19]. Wiele substancji występujących w strukturach organizmów, np. pewne białka włókniste i lipidy, posiada molekuly spełniające powyższe warunki, dzięki czemu struktury te spełniają warunki niezbędne do wystąpienia efektu piroelektrycznego. Przykładem struktur organizmów wykazujących własności piroelektryczne są struktury tworzone przez powszechne białka fibrylarne – kolagen i keratynę, struktury, w skład których wchodzi polisacharyd, strukturalny – chityna (polarna grupa OH) i tkanka

nerwowa, ze względu na występowanie w niej białek strukturalnych [3, 4, 5, 6, 10, 18]. Badania wykazały występowanie efektu piroelektrycznego w kościach i ścięgnach (kolagen), w skórze, włosach, piórach, pazurach kręgowców (keratyna), w pokrywach, czułkach, kończynach owadów i skorupiaków (chityna). Szywna, długa (ok. 300 nm) i cienka (ok. 1,4 nm) molekula kolagenu jest polarna w wyniku występowania w niej naładowanych dodatnio lub ujemnie bocznych łańcuchów reszt aminokwasowych [4, 13]. Naładowane grupy rozmieszczone są wzdłuż podłużnej osi molekuli w sposób niesymetryczny względem centrum jej osi. Powoduje to, że „środki ciężkości” ładunków dodatnich i ujemnych nie pokrywają się, w wyniku czego molekuli kolagenu są dipolami o trwałym momencie dipolowym w kierunku podłużnej osi molekuli. We włóknach kolagenowych wszystkie składowe molekuli ułożone są równolegle tak, że jednakowe bieguny dipoli skierowane są w stronę jednego końca włókna i całe włókno charakteryzuje się trwałym momentem dipolowym skierowanym wzdłuż własnej osi. Molekuli kolagenu wykazują takie równoległe uporządkowanie także wtedy, gdy znajdują się w roztworach. Świadczy o tym efekt dwójłomności optycznej oraz struktury ciekłokrystaliczne tworzące się w takich roztworach [2, 3, 6]. Warunki konieczne do wystąpienia piroelektryczności stwierdzono również w strukturach DNA, którego molekuli mają wydłużony kształt, posiadają trwałe momenty dipolowe wynikające z obecności polarnych grup CO i NH w zasadach azotowych, a w roztworach wykazują efekt Kerra i tworzą struktury ciekłokrystaliczne [6].

Eksperymenty pokazują, że wiele struktur biologicznych wykazuje wyraźną polaryzację elektryczną, warunkującą ich własności piroelektryczne. Rdzeń kręgowy człowieka i innych wyższych kręgowców jak również struna grzbietowa u kręgowców niższych (np. u minogów) wykazuje trwałą polaryzację elektryczną w kierunku podłużnym [3, 4, 6, 7]. Badając kolejne segmenty rdzenia i struny stwierdzono, że w całym rdzeniu i strunie kierunek polaryzacji jest jednakowy i zwrócony w stronę ogonową. Wartość polaryzacji w części ogonowej jest najmniejsza, a w części przyczaszkowej największa, co związane jest z większą ilością białej substancji w tej części rdzenia. W otaczających rdzeń kręgowy oponach kierunek polaryzacji jest przeciwny niż w rdzeniu. Podłużna, jednokierunkowa polaryzacja występuje również we włóknach nerwów obwodowych (np. w nerwie kulszowym), a kierunek tej polaryzacji jest taki sam jak w rdzeniu kręgowym. Istnienie polaryzacji stwierdzono także w kolagenowych tkankach szkieletu głównego i szkieletu kończyn [3, 4, 6]. Zarówno chrząstkowy kręgosłup płaszczek jak i kręgosłupy kostne, począwszy od ryb kostnoszkieletowych a skończywszy na ssakach (łącznie z człowiekiem), niezmiennie pokazują ten sam wzorzec trwałej polaryzacji elektrycznej, w którym dwie połówki każdego kręgu są spolaryzowane w przeciwnych kierunkach zwróconych od siebie. Przeciwnie kierunki polaryzacji występują także w sąsiednich, międzykręgowych dyskach kręgosłupa ludzkiego [4]. Trzony kręgow wykazują również polaryzację radialną skierowaną zewnątrz. W przypadku gdy część kręgosłupa tworzy zwartą strukturę połączonych kręgow (np. lędźwiowa i krzyżowa część kręgosłupa ptaków, zrośnięta czaszkowa część kręgosłupa płaszczek

i jesiotra), występuje wniej ciąga, nie zmieniająca kierunku polaryzacja skierowana w stronę ogonową [3]. W ogonowej części chrząstkowego szkieletu jesiotra zaznacza się podział na kręgi, w których ponownie występują dwa, skierowane od siebie, kierunki polaryzacji.

Pomiary wykonywane na próbkach wycinanych z różnych ścięgien (ścięgno Achillesa u człowieka, ścięgna kończyn krowy, ścięgna ogona szczura) wykazały, że wzdłuż podłużnej osi ścięgna istnieje polaryzacja zwrócona w kierunku obwodowym [2, 4, 21]. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że przy mniej regularnym ułożeniu włókien ścięgna, jakie występuje w środkowej części ścięgna Achillesa, obserwuje się również odchylenie w przebiegu osi polaryzacji. Przy niezakłóconym przebiegu włókien, jakim charakteryzuje się tkanka ścięgna w ogonach szczurów, oś polaryzacji wykazuje większe uporządkowanie kierunkowe. Rezultaty te pozwalają wnioskować, że uporządkowanie dipoli molekularnych jest zasadniczym warunkiem powstawania efektu piroelektrycznego w tkankach.

Pierwsze pomiary piroelektryczności w kości i ścięgnię zostały przeprowadzone na odwodnionych i wysuszonych próbkach w kształcie walca, pobranych z kości uda i palca oraz ze ścięgna nogi krowy [21]. Stwierdzono słaby efekt piroelektryczny (o 5 rzędów wielkości mniejszy niż dla tytanianu baru) dla próbek z płaszczynami prostopadłymi do osi kości. W próbkach posiadających płaszczyny równoległe do osi kości efekt piroelektryczny nie występował. Dalsze pomiary wykonywane na próbkach mniej wysuszonych dały większe wartości współczynników piroelektrycznych. Wykazały istotne znaczenie piroelektryczności wtórnej i potwierdziły zasadniczą rolę kolagenu jako składnika o własnościach piroelektrycznych [2, 4, 6, 17, 21, 22, 24]. Znaczenie kolagenu wynika z pomiarów wykonanych na próbkach kości, z których usunięto składniki mineralne poprzez rozpuszczenie ich w słabych roztworach kwasu azotowego [2, 21] oraz z pomiarów temperaturowej zależności efektu piroelektrycznego w próbkach ścięgna Achillesa i kości [24]. Współczynniki piroelektryczne wyznaczone dla próbek z kości odmineralizowanych są tego samego rzędu, co dla próbek pobranych bezpośrednio z kości, natomiast znacznie zmniejszają swoją wartość po uzyskaniu przez próbkę temperatury, przy której rozpoczyna się denaturacja kolagenu.

Piroelektryczne badania skóry kręgowców (człowiek, mysz, kura, jaszczurka) pokazały, że skóra charakteryzuje się trwałym elektrycznym momentem dipolowym, skierowanym zewnętrznie, prostopadle do jej powierzchni [7, 9, 10]. Pomiary wykonywane na próbkach *in vivo*, na próbkach świeżo preparowanych i na próbkach suszonych pozwoliły stwierdzić, że polaryzacja nie jest związana z procesami życiowymi, lecz wynika z uporządkowania włókien keratynowych. Badania przeprowadzone na cienkich próbkach pokazały, że własności polarne skóry zlokalizowane są w zewnętrznej warstwie naskórka [9, 10]. Podczas suszenia próbek naskórka napięcie piroelektryczne początkowo zmniejsza się i po kilku dniach osiąga prawie stałą wartość, która utrzymuje się, jeżeli tekstura naskórka pozostaje nienaruszona. Polaryzacja została stwierdzona również w zewnętrznej powłoce takich bezkręgowców jak nicienie i pierścienice [10]. Pomiary wykonywane na pokrywach stawonogów (badano różne owady i skorupiaki) pokazały, że struktury chity-

nowe charakteryzują się polaryzacją, której wektor skierowany jest na zewnątrz [5, 7, 8, 10, 27]. Wynik ten uzyskano zarówno dla próbek preparowanych, jak również w badaniach przeprowadzonych *in vivo* stosując elektrody przymocowane do tułowia unieruchomionych owadów. Polaryzacja struktur chitynowych jest trwała i utrzymuje się w próbkach suszonych. Badania wykonywane na próbkach se-szlifowywanych pokazały, że polaryzacja jest jednakowa na całej grubości pokrywy. Decydujące znaczenie chityny w polaryzacji pokryw stawonogów potwierdzone jest jednakowymi wynikami pomiarów uzyskanymi dla próbek odmineralizowanych i bezpośrednio pobranych z pokrywy [5].

Keratynowe struktury osłon kręgowców (włosy, pióra, rogi, dzioby, pazury) oraz chitynowe struktury osłon owadów i innych stawonogów (włoski czuciowe, czułki) wykazują własności polarne odpowiadające właściwym sobie epidermom [6, 10]. We wszystkich przypadkach wektor polaryzacji zwrócony jest w kierunku obwodowym. Struktury te zachowują polarny charakter nawet po wieloletnim przetrzymywaniu ich w stanie wysuszonym, co stwierdzono badając próbki pobierane z kolekcji zoologicznych.

W komórkach organizmów występują mikrotubule, które są liniowymi elementami strukturalnymi, odgrywającymi istotną rolę w procesie podziału komórek (mitozie). Wyniki badań sugerują, że mikrotubule podobnie jak molekuły kolagenu i keratyny mają trwałe moment dipolowy wzdłuż swojej podłużnej osi [10, 12, 15].

Polaryzacja niektórych tkanek zmienia swój kierunek w okresie, gdy następuje rozwój organizmów. W kręgach kręgosłupa i kościach kończyn u krokodyli, ptaków i ssaków następuje w procesie ontogenezy zmiana kierunku polaryzacji na przeciwną [4]. U płazów i gadów (oprócz krokodyli) kierunek polaryzacji w kręgach i kościach kończyn dojrzałych osobników pozostaje taki sam jak u osobników młodych. W okresie wzrostu kości, w stadium młodzieńczym, kierunki wektorów polaryzacji w kościach są jednakowe u wszystkich kręgowców i zwrócone są od środka trzonu kości w kierunkach osiowym i obwodowym. Zmiana kierunku polaryzacji, występująca w okresie dojrzenia u krokodyli, ptaków i ssaków przebiega w podobny sposób zarówno w kościach o prostej strukturze równoległych włókien, która występuje u ptaków jak też w kościach o złożonej strukturze charakteryzującej ssaki wyższe. Oznacza to, że proces odwracania kierunku polaryzacji nie może być wiązany wyłącznie ze zmianami struktury kości w okresie ich wzrostu. Można zatem wnioskować, że czynniki kontrolujące wzrost kości są współzależne z określonymi kierunkami polaryzacji elektrycznej. Wektory polaryzacji skierowane są w kierunku miejsc wzrostu kości [6]. Obserwowane w tych miejscach struktury liniowo uporządkowanych komórek są zatem bezpośrednio związane z kierunkiem polaryzacji określonym przez ułożenie włókien kolagenowych. Zmiana kierunku polaryzacji została zauważona również w procesie łączenia się kręgów w części krzyżowej i lędźwiowej kręgosłupa ptaków [3]. U ptaków młodych (wiek poniżej dwóch miesięcy) kręgi są oddzielone i w każdym występują dwa przeciwne zwroty polaryzacji. U ptaków dorosłych zanika ten przeciwny kierunek polaryzacji i zrósnięta część kręgosłupa ma jeden ciągły kierunek polaryzacji zwrócony w stronę ogonową. Stały, zwrócony w stronę ogonową

kierunek polaryzacji w strunie grzbietowej i rdzeniu kręgowym nie zmienia się w żadnym ze stadiów rozwoju i pozostaje jednakowy u osobników młodych i dojrzałych [6]. Wyniki pomiarów współczynników piroelektrycznych i piezoelektrycznych przeprowadzone na jednakowo preparowanych i przetrzymywanych próbkach ze ścięgna Achillesa krów wykazały, że ścięgna pochodzące od młodych zwierząt charakteryzują się znacznie większymi wartościami tych współczynników. W skrajnych przypadkach przewyższały one dwudziestosiedmiokrotnie najniższe wartości współczynników otrzymane dla ścięgien pochodzących od osobników dojrzałych i chorych [2].

W piroelektrycznych kryształach nieorganicznych np. w turmalinie występuje trwały elektryczny moment dipolowy wzdłuż podłużnej osi krystalicznej na całej jej długości. Struktury kolagenowe, keratynowe i chitynowe posiadają analogiczną polaryzację skierowaną wzdłuż włókien utworzonych przez uporządkowane ułożenie długich molekuł tych substancji. W odróżnieniu od kryształów nieorganicznych w wymienionych strukturach stwierdzono występowanie również drugiej osi polaryzacji skierowanej radialnie [5]. Zjawisko to można interpretować uporządkowanym ułożeniem molekuł kolagenu, keratyny i chityny nie tylko wzdłuż osi tych molekuł, ale również w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi.

Piroelektryczny charakter efektu obserwowanego w trakcie ogrzewania badanych tkanek był potwierdzony charakterystycznymi dla tego efektu cechami rejestrowanych impulsów. Stwierdzono, że:

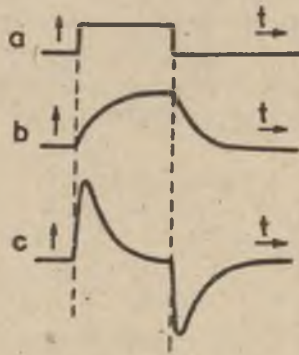
- a) wielkość rejestrowanego napięcia zależy od szybkości zmiany temperatury  $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ , a nie od samej jej zmiany  $\Delta T$ ,
- b) napięcia powstające przy ogrzewaniu i przy oziębianiu próbek mają przeciwne znaki,
- c) obrót próbki między elektrodami pomiarowymi o  $180^\circ$  odwraca znak obserwowanego impulsu napięcia [1, 5, 9, 10, 14, 21, 24, 26].

Zależność czasowa napięcia generowanego w ogrzewanych próbkach biologicznych jest ponadto zgodna z przebiegiem analogicznych zależności otrzymanych dla materiałów o potwierdzonych własnościach piroelektrycznych ( $PVF_2$ ,  $BaTiO_3$ ) [7, 10, 18]. W badaniach efektu piroelektrycznego tkanek metodą ich ogrzewania prostokątnymi impulsami promieniowania podczerwonego uzyskano przebieg impulsów napięcia zgodny z krzywymi teoretycznymi, obliczonymi według sposobu opracowanego do analizowania napięć piroelektrycznych w materiałach nieorganicznych [9, 10, 26, 27]. Zgodnie z teorią impulsów piroelektrycznych otrzymano symetrię przebiegu napięć generowanych przy włączaniu i wyłączaniu impulsów promieniowania i niezależność napięcia od oporu obciążenia.

Ogrzewanie badanych próbek stwarza możliwość powstawania napięć typu piezoelektrycznego spowodowanych zmianą ciśnienia elektrod wytworzoną w wyniku termicznego rozszerzania się próbek [21]. Obliczenia wykazują jednak, że wytworzone w ten sposób napięcia w próbkach tkankowych byłoby znacznie mniejsze od napięć obserwowanych w doświadczeniach piroelektrycznych.

Wykonywane eksperymenty pokazały, że napięcia powstające w próbkach tkan-

kowych ogrzewanych prostokątnymi impulsami promieniowania wyraźnie różnią się od napięć generowanych w sposób termoelektryczny lub fotoelektryczny [9, 10].



Ryc. 1. Przebieg zmiany napięcia jako funkcji czasu w zależności od rodzaju efektu: a) sygnał typu fotoelektrycznego, b) sygnał typu termoelektrycznego, c) sygnał typu piroelektrycznego

Przebadany przebieg czasowy tych napięć (Ryc. 1.) oraz uzyskane za pomocą filtrów krawędziowych i interferencyjnych charakterystyki spektralne, z których wynika, że rejestrowane sygnały nie zależą od długości fali impulsów promieniowania, są potwierdzeniem piroelektrycznego charakteru obserwowanych efektów. Ustalenie piroelektrycznego charakteru napięć powstających w tkankach przewodząca się głównie dla próbek izolowanych, ponieważ w trakcie badań *in vivo* występują efekty (ruch ciała, skurcz mięśni, tętno), które mogą wywołać zakłócenia w przebiegu sygnałów piroelektrycznych [9].

Pomiary własności piroelektrycznych tkanek wykonywane są na próbkach preparowanych oraz *in vivo*, na zewnętrznych strukturach organizmów. próbki preparowane badane są bezpośrednio po pobraniu z danej tkanki lub po ich wysuszeniu. Stosowanie próbek suszonych wymagane jest przy badaniu efektu piroelektrycznego metodą powolnego ogrzewania ze względu na znaczne przewodnictwo elektryczne i zbyt dużą plastyczność większości tkanek uwodnionych [4]. Metodą tą badane były próbki wycinane ze ścięgna, kości, skóry, tkanki nerwowej, powłoki owadów [2, 4, 5, 10, 21, 27]. próbki suszone są w temperaturze pokojowej przez okres od kilku godzin do kilku dni [4, 5] lub w temperaturze podwyższonej do 30 – 35°C po umieszczeniu ich w suszarce, często z żelazem krzemionkowym jako środkiem osuszającym [4]. Obserwacje próbek kości, prowadzone za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego pokazały, że podczas preparowania i suszenia kość nie traci swojej oryginalnej tekstury. Stosowanie próbek uwodnionych możliwe jest przy badaniu piroelektryczności włosów, piór, pazurów, dziobów i powłok stawonogów a dla innych tkanek (skóra, kość, ścięgno) przez zastosowanie metody szybkiego grzania

próbek w wyniku absorpcji krótkich impulsów promieniowania [9, 10, 27]. Próbkę do badań piroelektrycznych wycinane są w kształcie prostopadłościanów lub częścię w kształcie walców. Wymiary próbek są niewielkie i ich grubość nie przekracza zazwyczaj 1 mm [2, 4, 5, 10]. Wyjątek stanowią jedynie próbki kości, których grubość może dochodzić do kilku milimetrów [21]. Na powierzchni próbek umieszczane są elektrody pomiarowe, wykonane najczęściej w formie cienkiej, wysychającej warstwy koloidalnego grafitu w wodzie lub srebrnej pasty [2, 5, 21, 24]. Ten sam rodzaj elektrod stosowano w pomiarach *in vivo* [9, 10]. W pomiarach wykonywanych metodą grzania impulsowego, tylną elektrodą jest płytka metalowa (np. miedź złocona), do której przymocowuje się próbkę i która pochłania nadmiar ciepła [9, 10]. Elektrody dołączane są do aparatury pomiarowej folią aluminiową lub cienkimi przewodami przymocowanymi do elektrod za pomocą srebrnej pasty.

Początkowe pomiary własności piroelektrycznych tkanek przeprowadzane były w oparciu o metodę S. B. Langa i F. Steckela, w której temperatura próbki podwyższana jest powoli przy użyciu taśmy grzewczej, a obniżana za pomocą pręta zanurzonego drugim końcem w lodzie, mieszaninie suchego lodu i acetonu lub w ciekłym azocie [4, 5, 20, 21]. Szybkie zmiany temperatury uzyskiwano w późniejszych opracowanych metodach: oświetlania próbek impulsami światła z lamp promiennikowych albo laserów (metoda ogrzewania radiacyjnego) lub działania na nie impulsami o częstości radiowej (10 – 20 MHz) (metoda ogrzewania dielektrycznego) [7, 9, 10, 25, 27]. W metodzie dielektrycznej występuje objętościowe grzanie próbek, co eliminuje efekty związane z gradientem temperatury w ich wnętrzu. W metodzie radiacyjnej efekt niejednorodnego ogrzewania redukuje się poprzez zastosowanie próbek o bardzo małej grubości. Impulsy piroelektryczne badane są najczęściej jako sygnały napięciowe i mierzone w metodach typu Langa-Steckela za pomocą elektrometrów, a w metodach impulsowych rejestrowane są w funkcji czasu na ekranach oscyloskopów i na taśmach samopisów X-Y. Badania własności piroelektrycznych tkanek mogą być przeprowadzone również metodą hydrostatyczną [2]. Próbką zanurzana jest w komorze ciśnień, w której za pomocą membrany wywołuje się z częstością kilkunastu Hz zmiany ciśnienia hydrostatycznego rzędu 100 hPa. W substancjach o własnościach piroelektrycznych wywołuje to zmiany powierzchniowego ładunku elektrycznego następujące z tą samą częstością. Efekt ten nie występuje w substancjach mających tak jak kwarc własności piezoelektryczne, ale nie będących piroelektrykami. Współczynnik piroelektryczny wyznaczany metodą komory cieczowej nosi nazwę współczynnika hydrostatycznego i określaną jest jako stosunek zmiany ładunku na końcach osi piroelektrycznej do zmiany ciśnienia.

Pierwsze pomiary ilościowe wykonane na wyciętych równolegle do osi i wysuszonych próbkach kości i ścięgna dały podobne wyniki dla obu tkanek (0,25 – 0,38) pC/cm<sup>2</sup>K dla kości i 0,41 pC/cm<sup>2</sup>K dla ścięgna. Wyniki te obarczone były dużym błędem, ponieważ sygnał piroelektryczny nieznacznie tylko przewyższał poziom szumów aparatury. Otrzymane wartości współczynników są bardzo małe, o trzy rzędy wielkości mniejsze od współczynnika piroelektrycznego turmalinu. Kolejne pomiary, w których wyznaczono hydrostatyczne współczynniki piroelektryczne  $\rho_{ph}$  w suszonych próbkach ścięgna Achillesa pokazały, że współczynniki te

są rzędu  $10^{-7}$  C/Pa, co także stanowi niewielki ułamek współczynnika  $p_h$  turmalinu (5 - 10% w przypadku ścięgien ludzkich i 3 - 20% w przypadku ścięgien zwierzęcych) [2]. Niewielkie wartości współczynników piroelektrycznych tkanek w stanie wysuszonym zostały potwierdzone wynikami pomiarów przeprowadzonych dokładniejszymi metodami impulsowymi. Wartości współczynników piroelektrycznych zmierzone metodą impulsową w suszonych próbkach skóry różnych kręgowców układają się w przedziale (0,2 - 0,9) pC/cm<sup>2</sup>K, natomiast dla próbek otrzymanych z powłoki stawonogów, w przedziale (0,4 - 1,7) pC/cm<sup>2</sup>K [5]. Zbliżone wartości współczynników piroelektrycznych: (0,2 - 0,45) pC/cm<sup>2</sup>K, otrzymano dla próbek pobranych z niektórych struktur związanych z powłoką kręgowców, np. z włosów, piór, dziobów, pazurów, które nie były poddane procesowi suszenia. Wszystkie powyższe wartości są ponownie znacznie mniejsze od otrzymanych metodą impulsową wartości współczynników dla piroelektryków nieorganicznych, które przykładowo wynoszą:  $3 \cdot 10^4$  pC/cm<sup>2</sup>K dla siarczanu trójglicyny,  $10^5$  pC/cm<sup>2</sup>K dla niobianu strontowo (0,7) - barowego (0,3) [27]. Dużym współczynnikiem piroelektrycznym - rzędu  $10^3$  pC/cm<sup>2</sup>K - charakteryzują się również błony wyciągane z polimeru PVF<sub>2</sub> [19]. Małe wartości współczynników piroelektrycznych, otrzymanywane z pomiarów wykonywanych na suszonych próbkach kolagenowych wydawały się wykluczać znaczenie efektu piroelektrycznego w fizjologicznych procesach funkcjonowania organizmów. Rozszerzenie pomiarów na świeże, uwodnione próbki tkankowe, dla których otrzymano znacznie większe wartości współczynników piroelektrycznych, spowodowało powrót zainteresowania tematyką dotyczącą możliwej roli tego efektu w aktywności biologicznej. Większe wartości współczynników piroelektrycznych charakteryzujące się dużym przedziałem zmienności dla poszczególnych próbek, uzyskano w trakcie impulsowych pomiarów efektu piroelektrycznego, przeprowadzonych na skórze palców u ręki i na próbkach ze świeżej skóry [9]. Otrzymane odpowiednio rezultaty: (1,8 - 26,5) pC/cm<sup>2</sup>K, i (2,1 - 27,0) pC/cm<sup>2</sup>K są zgodne co do rzędu wielkości z wynikami uzyskanymi dla tkanek kolagenowych ogrzewanych za pomocą lasera CO<sub>2</sub> [18]. Po wysuszeniu przebadanych próbek obserwuje się znaczne zmniejszenie współczynnika piroelektrycznego do wartości stanowiących kilkanaście procent wartości uzyskiwanych dla próbek świeżych [9]. Podobne, porównawcze badania wykonane na tułowiu owadów pokazały, że wartości współczynnika piroelektrycznego otrzymane z pomiarów wykonanych *in vivo* i wynoszące średnio 350 pC/cm<sup>2</sup>K znacznie przewyższają wartość 20 pC/cm<sup>2</sup>K uzyskaną dla suszonych próbek, preparowanych z pokrywy odwłoku owadów [27].

Porównanie wyników otrzymanych dla tkanek żywych i tkanek suszonych pozwala rozpatrzyć zależności między zjawiskami piroelektrycznymi (także piezoelektrycznymi) a biopotencjalami elektrycznymi, transportem jonów i innymi zjawiskami elektrycznymi związanymi z funkcjonowaniem żywych organizmów. W próbkach suszonej skóry różnica potencjałów między wewnętrzną a zewnętrzną warstwą epidermy obniża się prawie do zera ( $\approx 0,01$  mV), podczas gdy w świeżych próbkach przyjmuje wartość od 40 mV do 260 mV [10]. Próbki suszone, pomimo zaniku w nich różnicy potencjałów, wytwarzają jednak wyraźny - chociaż wie-



lokrotnie mniejszy – sygnał napięcia o charakterze piroelektrycznym. Pozwala to wnioskować, że piroelektryczne właściwości tkanek są podobnie jak w syntetycznych polimerach organicznych związane w istotny sposób z własnościami ich struktury. Większe wartości napięć piroelektrycznych otrzymane w próbkach z żywych tkanek wskazują na to, że czynniki związane z funkcjonowaniem organizmów żywych wywierają wpływ na intensywność zjawisk piroelektrycznych a także piezoelektrycznych. Do powyższych wniosków prowadzą również pomiary względne, w których oprócz rozpatrywania impulsów napięć piroelektrycznych z próbek świeżych i suszonych porównuje się impulsy uzyskiwane przy różnym czasie trwania impulsów ogrzewających próbkę, otrzymywane dla różnych gatunków, dla różnych osobników tego samego gatunku, dla próbek pobranych z różnych miejsc warstwy okrywowej tego samego osobnika [10]. Charakter przebiegu czasowego impulsów wykazuje w każdym z tych przypadków zasadnicze podobieństwo, a różnią się one jedynie wielkością mierzonych napięć.

Pomiary wykonywane na próbkach kości wskazują, że własności piroelektryczne tej tkanki w znacznym stopniu wynikają z piroelektryczności wtórnej [22]. Badanie piroelektryczności wtórnej wymaga wykonania pomiarów współczynnika rozszerzalności, modułu sprężystości i stałej piezoelektrycznej [13, 19, 22, 24]. Kość jest materiałem o strukturze niejednorodnej, co powoduje, że jej parametry należy osobno wyznaczać w kierunku osiowym i poprzecznym. Dla próbek pobranych z kości udowej i palca zmierzone wartości współczynników rozszerzalności objętościowej są rzędu  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , składniki tensora modułów sprężystości mają zbliżone wartości rzędu  $10^{10} \text{ N/m}^2$ , a składniki tensora współczynników piezoelektrycznych są rzędu  $10^{-14} \text{ C/N}$ . Wartości powyższych współczynników także ulegają zmniejszeniu po wysuszeniu badanych próbek. Szczególnie wyraźna jest zmiana współczynnika rozszerzalności liniowej w kierunku osiowym. Wartość tego współczynnika maleje po wysuszeniu kości prawie pięciokrotnie od  $89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  do  $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [22].

Effekt piroelektryczny wskazuje na występowanie polaryzacji elektrycznej w strukturach biologicznych, co oznacza, że wokół nich istnieje pole elektryczne. Badania piroelektryczności w szkieletach kręgowców pokazały, że dokładność polaryzacji w tych szkieletach nie ustępuje polaryzacji w kryształach turmalinu, a jedynie jej wartość jest o dwa rzędy wielkości mniejsza [3]. Struktury, w których występuje polaryzacja mogą zatem oddziaływać na otoczenie siłami elektrycznymi i tą drogą wpływać na przebiegające tam procesy morfologiczne i fizjologiczne. Wniosek taki jest zgodny z rezultatami wielu badań, otrzymanymi głównie w dziedzinie fizjologii rozwoju. Pole elektryczne struny grzbietowej działając na zewnętrzne, mające niezrównoważony ładunek elektryczny, części tkanek powoduje to, że wykazują one z tego powodu powinowactwo do struny [3]. Stwierdzono, że struna oddziałuje w okresie swojego rozwoju na otaczające ją komórki w sposób porządkujący ich rozmieszczenie. Strukturalne cechy struny takie, jak kołowe ułożenie kolagenu w osłonie struny oraz dokładnie radialne uporządkowanie komórek struny wokół jej centralnej osi, które utrzymują się w strunie całkowicie rozwiniętej, wykazują powiązanie z kierunkiem jej polaryzacji. Polarny charakter włókien kolagenu po-

zwala wyjaśnić wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na wzrost struktur kolagenowych, przejawiający się w pozytywnym oddziaływaniu pola elektrycznego na regenerację złamanych kości [6, 16, 19]. Działanie pobudzające lub narkotyczne prądu elektrycznego, przepuszczanego wzdłuż rdzenia kręgowego ssaków zależy od kierunku przepływu tego prądu, co można uzasadnić istnieniem w rdzeniu trwałego momentu dipolowego [6].

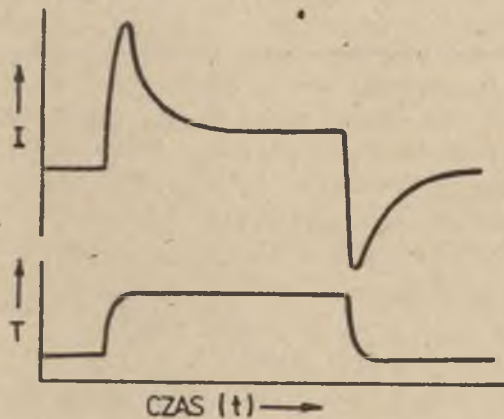
Badania kierunku polaryzacji w różnych stadiach rozwoju organizmu pokazały, że podłużny wzrost struktur zwierzęcych jak również roślinnych odbywa się w kierunku równoległym do wektora polaryzacji, w stronę bieguna dodatniego [2, 5, 6, 10]. Efekt ten stwierdzono w kościach, zębach, czaszce, rdzeniu kręgowym, skórze, włosach, piórach i czulkach, a więc zarówno w strukturach kolagenowych, keratynowych jak i chitynowych. Takie ukierunkowanie wzrostu wskazuje na to, że procesy wzrostu organizmów są powiązane z osiową orientacją liniowych polarnych molekuł powyższych substancji. W kościach występuje wyraźna relacja między histologiczną strukturą rosnącej kości a jej podłużną polaryzacją. Przykładem mogą być kości kończyn, w których wektor polaryzacji skierowany jest od środka kości ku jej obu końcom, gdzie znajdują się strefy wzrostu [5, 6].

Istnienie polaryzacji w receptorach u zwierząt prowadzi do rozważenie możliwości działania ich termo- i fotoreceptorów na zasadzie efektu piroelektrycznego [5, 6, 7, 10, 19]. Występowanie określonego mechanizmu działania receptorów uzasadnione jest jednością procesów recepcji bodźców, przejawiającą się w dwóch wspólnych ich cechach. Komórki receptorów zwierząt mają podobną strukturę morfologiczną i organizację cytochemiczną oraz wszystkie reagują na różne bodźce sygnałami typu elektrycznego. Dane z doświadczeń elektrofizjologicznych pokazują, że sygnały otrzymywane z termo- i fotoreceptorów różnych zwierząt wykazują zależności charakterystyczne dla sygnałów piroelektrycznych [7]. Uproszczonym modelem takich receptorów w formie włosa jest bardzo cienki pręt turmalinowy, który jako typowy piroelektryk reaguje sygnałami napięcia na zmiany temperatury i zmiany natężenia światła. Sygnały napięcia piroelektrycznego powstające w receptorach organizmów mogą być przekazywane w postaci pobudzenia układu nerwowego. W sposób piroelektryczny mogą reagować również receptory typu membranowego [5]. Polarna struktura epidermy czyni ją warstwą odpowiednią do reagowania w sposób piroelektryczny a także piezoelektryczny na fizyczne i chemiczne działanie środowiska [9]. Dlatego uważa się za wysoce prawdopodobne, że ciała Paciniego, które związane są ze zmysłem dotyku, reagują na nacisk w sposób piezoelektryczny, a na zmianę temperatury w sposób piroelektryczny [16, 19, 20].

Efekt piroelektryczny może stanowić podstawę wyjaśnienia zjawiska powstawania sygnałów elektrycznych typu ERP (early receptor potential) [7]. Sygnały tego typu zostały zaobserwowane po raz pierwszy podczas badania reakcji fotoreceptorów oka na oświetlenie impulsami światła o dużym natężeniu. Początkowe próby wyjaśnienia zjawiska ERP zmianami chemicznymi, wywołanymi przez światło w rodopsynie okazały się nieprzekonujące, ponieważ efekt stwierdzono również w strukturach nie zawierających fotoreceptorów, między innymi w tęczówce oka, skórze kręgowców i liściach [1, 7, 11]. Ruch jonów również nie daje podstaw do

zadowalającego wyjaśnienia tego efektu, jako że nie wykazuje on istotnej zależności od składu jonowego otaczającego ośrodka. Mechanizm powstawania zjawiska ERP może natomiast być związany z efektem piroelektrycznym, ponieważ sygnały ERP wykazują niektóre typowe własności sygnałów piroelektrycznych takie, jak zależność generowanego napięcia od szybkości zmiany temperatury oraz zmiana napięcia po obroceniu próbki między elektrodami.

Szybkość  $I$  procesów biologicznych w stanach ustalonych zależy wykładniczo od temperatury  $T$  według zależności:  $I \approx \exp \frac{-E_A}{RT}$ , gdzie  $E_A$  jest energią aktywacji [14]. Powyższa zależność nie wyjaśnia jednak efektów przejściowych obserwowanych np. w układzie nerwowym. Prostokątny impuls zmiany temperatury powoduje w nim wzrost szybkości powstawania impulsów zgodny z powyższą zależnością, ale wytwarza również dodatkowe zmiany w stanach przejściowych, pojawiające się w okresach szybkiego wzrostu i zmniejszania się temperatury (Ryc. 2).



Ryc. 2: Zmiana szybkości ( $I$ ) procesów w układzie nerwowym w stanach przejściowych spowodowana impulsową zmianą temperatury ( $T$ ) (w/g [14])

Przebieg tych zmian jest zgodny z kształtem impulsów piroelektrycznych, a szybkość zmiany częstości impulsów w stanach przejściowych jest funkcją szybkości zmiany temperatury ( $\frac{dT}{dt}$ ), co stanowi typową cechę sygnałów o charakterze piroelektrycznym.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Arden G. B., Bridges C. D. B., Ikeda H., Siegel J. M., *Nature* 212, 1235 (1966).
- [2] Athenstaedt H., *Z. Zellforsch.* 81, 62 (1967).

- [3] Athenstaedt H., *Z. Zellforsch.* 91, 135 (1968).
- [4] Athenstaedt H., *Nature* 228, 830 (1970).
- [5] Athenstaedt H., *Z. Anat. Entwicklungsgesch.* 136, 249 (1972).
- [6] Athenstaedt H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 238, 68 (1974).
- [7] Athenstaedt H., *Ferroelectrics* 11, 365 (1976).
- [8] Athenstaedt H., Claussen H., *Biophys. J.* 35, 365 (1981).
- [9] Athenstaedt H., Claussen H., Schaper D., *Science* 216, 1018 (1982).
- [10] Athenstaedt H., Claussen H., *Biophys. J.* 41, 359 (1983).
- [11] Becker H. E., Cone R. A., *Science* 154, 1051 (1966).
- [12] Bergen L. G., Kuriyama R., Borisy G. G., *J. Cell. Biol.* 84, 151 (1980).
- [13] Bulanda W., *Annales UMCS* (numer niniejszy).
- [14] Cope F. W., *Bull. Math. Biol.* 35, 31 (1973).
- [15] Eutener U., McIntosh J. R., *J. Cell. Biol.* 89, 338 (1981).
- [16] Fukada E., *Adv. Biophys.* 6, 121 (1974).
- [17] Fukada E., Lang S. B., Mascarenhas S., Pilla A. A., Shamos M. H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 238, 228 (1974).
- [18] Furst M., Liboff A. R., *Biophys. J.* 17, A300 (1977).
- [19] Kepler R. G., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29, 497 (1978).
- [20] Lang S. B., Steckel F., *Rev. Sci. Instrum.* 36, 929 (1965).
- [21] Lang S. B., *Nature* 212, 704 (1966).
- [22] Lang S. B., *Nature* 224, 798 (1969).
- [23] Lang S. B., *Ferroelectrics* 47, 259 (1983).
- [24] Liboff A. R., Furst M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 238, 26 (1974).
- [25] Marcus M. A., *Ferroelectrics* 40, 29 (1982).
- [26] Simhony M., Shaulov A., *J. Appl. Phys.* 42, 3741 (1971).
- [27] Simhony M., Athenstaedt H., *Biophys. J.* 29, 231 (1980).
- [28] Sussner H., Horne D. E., Yoon D. E., *Appl. Phys. Lett.* 32, 137 (1978).

## SUMMARY

The article surveys the works on pyroelectricity of animal tissues. The experimental data indicating that all collagen, keratin and chitin structures in the animal kingdom have permanent longitudinal electric polarization and possess pyroelectric properties are referred. The permanent electric dipole moment of these structures results from parallel arrangement of the polar molecules. Electric polarization has been detected in bone, tendon, skin, spinal cord, hair, antennae and integument of arthropods. It was found that the polarization pattern of vertebrates skeleton is changed in the course of ontogenesis. The evidences for pyroelectric nature of the voltage responses generated in tissues on heating and cooling are presented. The experimental findings have excluded additional photoelectric and thermoelectric effects. The way of sample preparation and the measuring methods are briefly referred. The pyroelectric values found in dried tissues ( $\approx 1$  pC/cm<sup>2</sup>K) were much smaller than those in fresh, live tissues ( $10 - 10^2$  pC/cm<sup>2</sup>K). The

conclusions that pyroelectric properties in live tissues are related to the tissue structure while the quantity of pyroelectric voltage is dependent on functional activity of organism are drawn. On the basis of described results, the physiological significance of permanent electric polarization and pyroelectric properties of tissues (influence of inner and outer electric fields on tissues, relationship between directions of growth and inherent polarization, mechanism of receptor activity, electrical response of tissues stimulated with an intense light flash) are discussed.

## РЕЗЮМЕ

Статья содержит обзор работ относящихся к пирoeлектрическим свойствам тканей животных. Представлены результаты экспериментов, которые указывают на то, что всем колагеновым, кератиновым и хитиновым структурам животных свойственна постоянная продольная электрическая поляризация и пирoeлектрические свойства. Постоянный дипольный момент этих структур является следствием параллельного расположения их полярных молекул. Результаты исследований позволили установить существование поляризации в кости, сухожилии, коже, спинном мозге, волосах, усиках и оболочках членистоногих и показали, что направления поляризации в скелете позвоночных изменяются в течении онтогенеза. Временная зависимость импульсов напряжения возникающих в тканях при их нагревании и охлаждении обладает характерными для пирoeлектрического явления особенностями и исключает возможность добавочных явлений фотoeлектрического и термоeлектрического типа. Вкратце рассмотрены методы изготовления образцов и основные измерительные методы. Полученные этими методами значения пирoeлектрических коэффициентов тканей в сухом состоянии составляют, по порядку величины,  $1 \text{ пЦ/см}^2\text{К}$  и оказываются значительно меньшими значений ( $10 \div 10^2 \text{ пЦ/см}^2\text{К}$ ) полученных для свежих, живых тканей. На основе представленных экспериментальных результатов сделан вывод о том, что пирoeлектрические свойства тканей являются следствием их структуры, а величина генерируемых импульсов зависит от функциональной активности организма. Результаты полученные для живых тканей приняты за основу обсуждения возможного физиологического значения электрической поляризации и пирoeлектрических свойств тканей (взаимодействие внутреннего и внешнего электрического поля, связь между направлением роста и направлением поляризации, механизм действия рецепторов, реакция тканей на мощные световые импульсы).

