

Ф И З И К А

УДК 535.3, 681.7

DOI: 10.31429/vestnik-18-2-48-55

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ТГц ДИАПАЗОНЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ НА КОЖУ НЕКОТОРЫХ КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ

**Куплевич М. А., Стрикица Н. В., Шостак Е. С., Кравченко К. В.,
Строганова Е. В.**

OPTICAL SPECTROSCOPY METHOD APPLICATION IN THZ RANGE
FOR EVALUATING THE IMPACT OF CERTAIN BEAUTY PRODUCTS ON THE SKIN

M. A. Kuplevich, N. V. Strikitsa, E. S. Shostak, K. V. Kravchenko, E. V. Stroganova

Kuban State University, Krasnodar, Russia
e-mail: mariakup196@gmail.com

Abstract. The basis of the methodology for diagnosing the condition of the epidermis of the facial skin for the purpose of personal selection of cosmetics has been developed. The method is based on optical terahertz spectroscopy in the scanning mode of samples from 0 to 3.8 THz. The dependence of the reflection coefficient of the epidermis tissues of various types of facial skin on the water content in them in the THz range is established. The spectral mechanisms of functional evaluation of cosmetics of different skin types are determined. The obtained confidence intervals and the probability of repeatability of the experiment (more than 95%) show the prospects of using this technique for various diagnostic studies.

Keywords: terahertz frequency range, terahertz spectroscopy, human skin diagnostics.

Введение

В интервале частот от 0,3 до 10 ТГц терагерцовое электромагнитное излучение показывает свои уникальные свойства благодаря неионизирующей природе, длина волны которого проникает в органические соединения, не нанося вреда организму. При этом происходит отражение излучения от металла, а также поглощение на определенных длинах волн, соответствующих полимерам, бумаге, различным жидкостям и веществам органического соединения. Именно по этой причине терагерцовое излучение применяется не только для неразрушающего контроля, путём получения частотного изображения облучённого объекта, но и для спектроскопии.

Область применения терагерцового излучения достаточно велика:

- исследование биологических, химических и фармацевтических веществ;
- контроль качества в пищевой промышленности;
- проверка материалов в производстве синтетических веществ;
- системы безопасности (определение взрывчатки, выявление скрытого оружия);
- сверхбыстрые процессы в физике твёрдого тела;
- сохранение предметов культурного наследия.

В работе была поставлена задача использования терагерцовой спектроскопии в целях анализа эффективности косметических средств. На сегодняшний день медицина позволяет выбирать подходящие для того или иного типа кожи препараты, наблюдать реакцию на них в течение всего курса лечения и индивидуально корректировать список при-

Куплевич Мария Антоновна, аспирант кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: mariakup196@gmail.com.

Стрикица Наталья Валерьевна, студент магистратуры физико-технического факультета Кубанского государственного университета; e-mail: strikitsa.98@mail.ru.

Шостак Екатерина Сергеевна, студент магистратуры физико-технического факультета Кубанского государственного университета; e-mail: ekatshostak@mail.ru.

Кравченко Кристина Витальевна, студент магистратуры физико-технического факультета Кубанского государственного университета; e-mail: kryptographie@yandex.ru.

Строганова Елена Валерьевна, д-р физ.-мат. наук, доцент кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: stroganova@phys.kubsu.ru.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-42-230006 р_а. и КНФ № МФИ-20.1/129

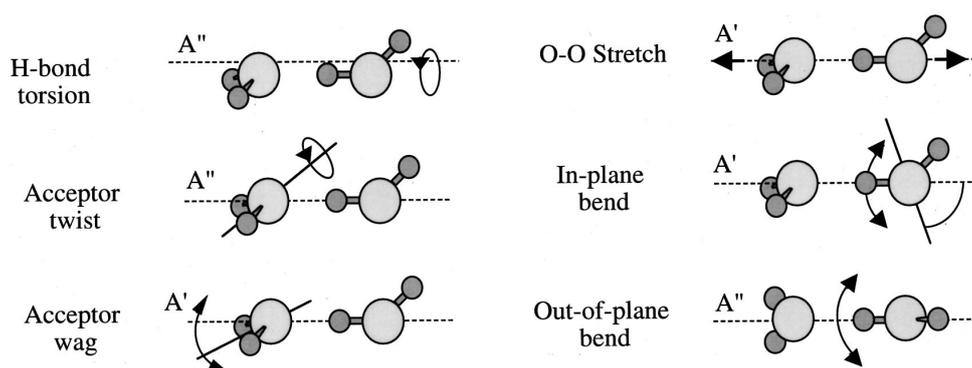


Рис. 1. Шесть межмолекулярных нормальных колебаний димера воды [4, 5]

меняемых лекарственных и косметических средств. Многие корпорации выставляют на рынок свои разработки в области косметологии, предлагая выбор для различных типов кожи, для людей с аллергией или высокой чувствительностью кожного покрова. Терагерцовая спектроскопия позволяет проводить бесконтактную диагностику кожи человека, идентифицировать ее аминокислотный состав [1], диагностировать дерматологические заболевания [2]. Данный вид исследований потенциально позволяет определить, какие именно косметические средства оказывают положительный эффект, а какие не подходят конкретному человеку, бесполезны или вовсе опасны.

В настоящей работе приводятся исследования мазков кожи методом терагерцовой спектроскопии. Изучались образцы эпителия до и после использования косметического средства с гиалуроновой кислотой и их спектральный состав. Анализ позволяет оценить, какие элементы средства были поглощены кожей, а также отследить общую спектральную динамику кожного покрова. В терагерцовом диапазоне частот вода обладает большим поглощением, что открывает возможность использования ТГц-сканирования в режиме отражения от поверхности биологических материалов с целью определения малейших изменений концентрации содержащейся в них воды [3]. Именно наличие в составе косметического средства гиалуроновой кислоты и ее производных позволяет оценить количественные изменения содержания влаги и общую увлажненность верхних слоев эпидермиса.

1. Особенности поглощения терагерцового излучения водой

Поглощение водой ТГц-излучения связано с тем, что в терагерцовом диапазоне частот

располагаются 12 нормальных колебаний для димера воды. Шесть соответствуют внутримолекулярным колебаниям и шесть — межмолекулярным колебаниям. Шесть межмолекулярных колебаний показаны на рис. 1. Частоты гармонических колебаний для $(\text{H}_2\text{O})_2$ приведены в табл. 1 вместе с ангармоническими межмолекулярными частотами колебаний, как для $(\text{H}_2\text{O})_2$, так и для $(\text{D}_2\text{O})_2$ [4, 5]. Хорошо известно, что фактические межмолекулярные колебания в очень гибких кластерах, связанных водородом, часто происходят на частотах, достигающих половины расчетных гармонических значений, и что движения атомов не так просты, как показано на рис. 1. Они, скорее всего, будут линейными комбинациями нормальных режимов.

2. Проведение эксперимента

Для получения спектров отражения был использован импульсный ТГц-спектрометр Tera K15 компании Menlo Systems [6] в режиме отражения. Были подготовлены три образца, каждый из которых помещался в прозрачный для терагерцового излучения контейнер.

В качестве рассматриваемого косметического средства был взят препарат, предназначенный для увлажнения и удержания влаги в коже лица, содержащий в себе гиалуроновую кислоту и гиалуронат натрия. Рассматривались образцы мазков чистой кожи, косметического средства, а также кожи после воздействия косметического средства. Средство наносилось на кожу испытуемого и через 20 мин. после нанесения проводился повторный анализ мазка кожи. В исследовании принимали участие двое испытуемых с потенциально разными типами кожи. Исследования спектров отражения проводились при различных режимах накопления спектрометра. Спектры, измеренные до и после воздействия гиалу-

Таблица 1. Частоты гармонических и ангармонических колебаний димера воды [4, 5]

Колебания	Гармонические колебания (H ₂ O) ₂		Ангармонические колебания (H ₂ O) ₂		Ангармонические колебания (D ₂ O) ₂	
	См ⁻¹	ТГц	См ⁻¹	ТГц	См ⁻¹	ТГц
H-bond torsion (водородные крутильные)	141	4,216	90	2,691	69	2,063
Acceptor twist (акцепторные крутильные)	147	4,395	119	3,558	78	2,332
Acceptor wag (акцепторные веерные)	155	4,634	105	3,139	80	2,392
O–O stretch (валентные колебания кислорода)	185	5,531	150	4,485	135	4,036
In-plane bend (деформационные плоскостные)	342	10,226	142	4,245	115	3,438
Out-of-plane bend (деформационные внеплоскостные)	632	18,897	–	–	–	–

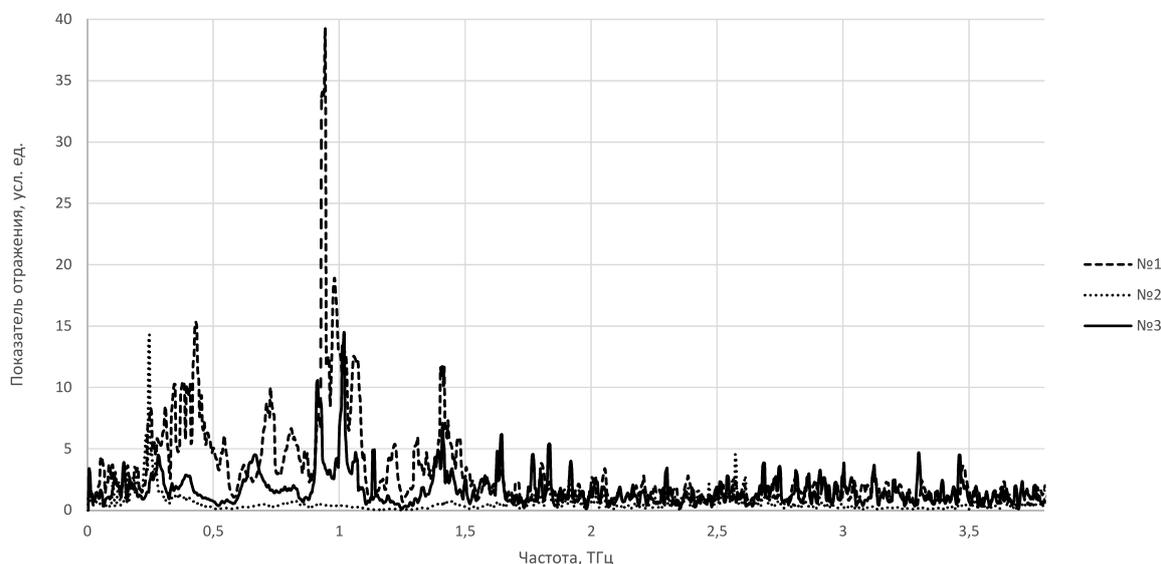


Рис. 2. Спектр отражения терагерцового излучения: линия № 1 — чистая кожа, линия № 2 — косметическое средство, линия № 3 — кожа после нанесения крема

роновой кислоты и ее производных, на различных образцах должны иметь различную интенсивность спектральных линий поглощения воды.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные полосы колебаний воды, обусловленные упругими деформациями ОН-групп и межмолекулярными нормальными колебаниями воды, расположены в частотном диапазоне свыше 2 ТГц, как следует из табл. 1. По этой причине спектры рассматриваемых образцов имеют большое поглощение и малое отражение на частотах больше 2 ТГц, а значит, спектры, полученные в режиме от-

ражения, наиболее информативны в диапазоне до 2 ТГц. Полученные и обработанные результаты обзорных спектров отражения в терагерцовом диапазоне от 0 до 3,8 ТГц первого испытуемого представлены на рис. 2.

Как было сказано ранее, наиболее информативная область спектральных характеристик образцов находится в области до 2 ТГц, поэтому дальнейшее обсуждение результатов будет проведено в этом частотном диапазоне. На рис. 2 — 4 линия № 1 — образец мазка чистой кожи, № 2 — образец мазка косметического средства, № 3 — образец мазка кожи после воздействия косметического средства.

В работах [7–10] представлены и обобщены спектральные линии поглощения воды в

Таблица 2. ТГц-частоты спектральных линий поглощения воды [7–10]

0,321	0,342	0,420	0,489	0,550	0,588	0,648	0,675
0,720	0,752	0,988	1,097	1,113	1,163	1,208	1,229
1,410	1,602	1,661	1,669	1,717	1,762	1,795	

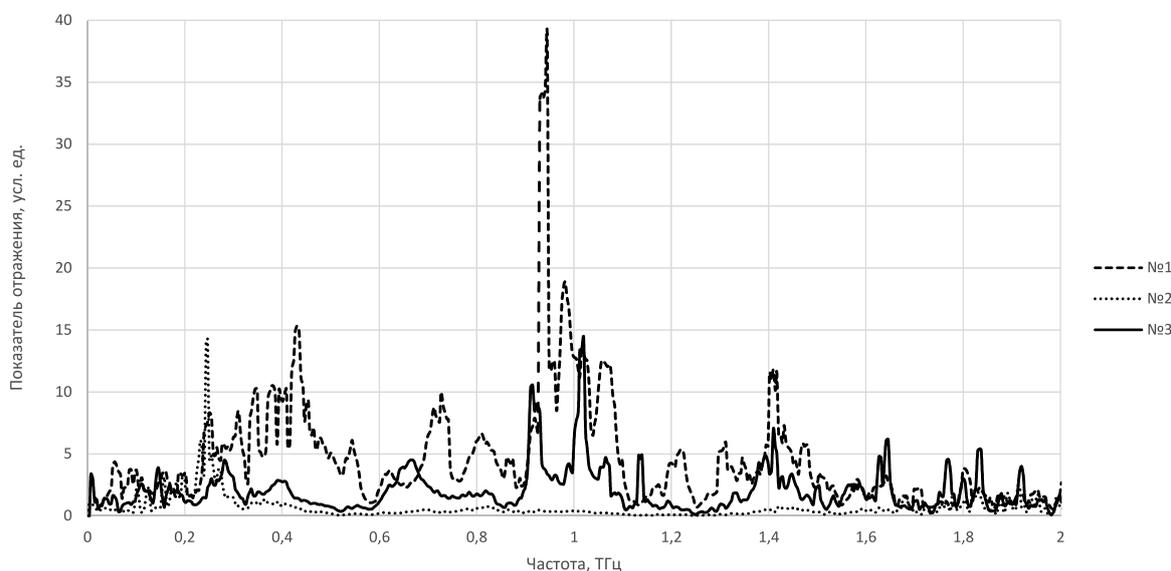


Рис. 3. Спектр отражения терагерцового излучения: линия № 1 — чистая кожи, линия № 2 — косметическое средство, линия № 3 — кожа после воздействия косметического средства

частотном диапазоне от 0,1 до 2 ТГц, эти данные представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлен спектр отражения мазков косметического средства и кожи первого испытуемого, аналогичный рис. 2, но в диапазоне до 2 ТГц. На спектре отражения чистой кожи (рис. 3, № 1) наблюдаются спектральные линии с высоким коэффициентом отражения на частотах 0,416; 0,547; 0,7274; 0,982; 1,095; 1,215; 1,406 ТГц, которые отсутствуют на спектре отражения кожи, увлажненной средством с гиалуроновой кислотой (рис. 3, № 3). Эти спектральные линии (рис. 3, № 1) совпадают с пиками поглощения воды, представленными в табл. 2, с некоторым частотным сдвигом, который может быть объяснен спектральными особенностями кожного покрова испытуемого.

На рис. 4 показаны результаты аналогичного исследования, но проведенного на коже второго испытуемого. Здесь на спектре отражения чистой кожи (рис. 4, № 1) также наблюдаются спектральные линии с высоким коэффициентом отражения, которые отсутствуют на спектре отражения кожи после воздействия гиалуроновой кислоты (рис. 4,

№ 3). Характерные спектральные линии второго испытуемого расположены на частотах 0,165; 0,435; 0,664; 1,017; 1,279; 1,474 ТГц. Они также, но с большим сдвигом, чем у первого испытуемого, согласуются с пиками поглощения воды (табл. 2). Отличия в пиках отражения на коже двух испытуемых могут быть связаны с различиями в гормональном фоне и водном балансе верхних слоев эпидермиса.

Следовательно, мы можем утверждать, что в составе данного косметического средства действительно присутствуют гиалуроновая кислота и ее производные, за счёт которых вода проникает в слои эпидермиса и удерживается в нем, а косметическое средство выполняет заявленные требования и дает положительный эффект.

Для того чтобы оценить воспроизводимость полученных спектров, были проведены дополнительные повторные исследования мазков кожи испытуемых. На рис. 5а, 5б показаны спектры отражения кожи до и после нанесения косметического средства соответственно. На этих рисунках линии № 1 соответствуют коже первого испытуемого, спектры аналогичны рис. 3. На рис. 5а, 5б линии

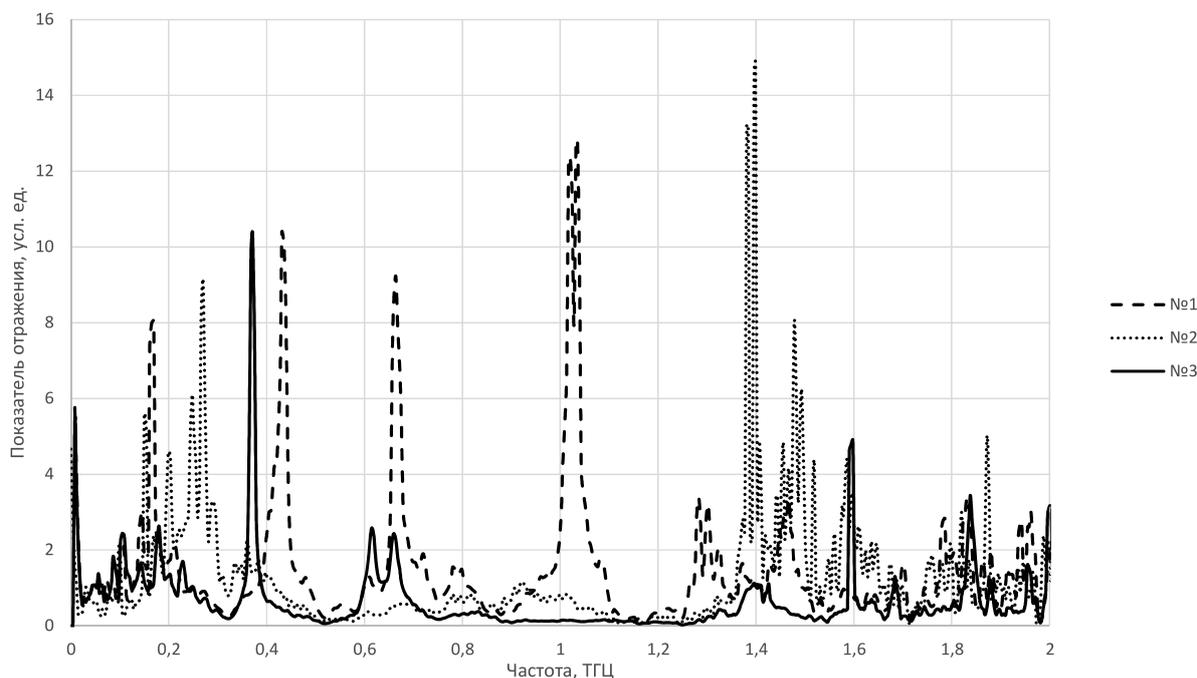


Рис. 4. Спектр отражения терагерцового излучения: линия № 1 — чистая кожа, линия № 2 — косметическое средство, линия № 3 — кожа после воздействия косметического средства

№ 4 соответствуют коже второго испытуемого, спектры аналогичны рис. 4. Линии № 2, № 3 на рис. 5а, 5б — дополнительные исследования кожи первого испытуемого, проводимые в других условиях.

Полученные спектры отражения двух разных типов кожи можно сравнить со спектром поглощения эластина — белка соединительной ткани, который, наравне с коллагеном, содержится в дерме и отвечает за сохранение упругости в тканях, подверженных постоянному растяжению и сжатию. Уменьшение концентрации эластина в структуре кожи приводит к ее провисанию и появлению заметных внешних возрастных изменений. На рис. 6 показаны спектры поглощения эластина (линия № 1) и косметического средства с гиалуроновой кислотой (линия № 2). Эластин не имеет ярко выраженных пиков поглощения, однако в диапазоне частот от 0,5 до 0,7 ТГц наблюдается наибольшее поглощение, особенно ярко выраженное на частоте 0,581 ТГц. На рис. 3 в спектре отражения кожи первого добровольца на частоте 0,555–0,581 ТГц наблюдается минимум отражения, сохраняющийся до и после нанесения косметического средства. На рис. 4 в спектре отражения кожи второго добровольца минимум отражения наблюдается на частотах 0,529 и 0,585 ТГц, которые также

сохраняются и после воздействия косметического средства. Поскольку оба испытуемых являлись молодыми женщинами до 25 лет, и высокое содержание эластина в верхних слоях кожи соответствует данной возрастной группе, можно сделать вывод, что описанные минимумы отражения обусловлены высоким поглощением излучения природным эластином в этом диапазоне частот.

В диапазоне частот от 0,555 до 0,675 ТГц и от 1,1 до 1,38 ТГц (рис. 6) наблюдается высокий уровень поглощения и сходство спектров эластина и косметического средства, что может быть объяснено многокомпонентным составом косметического средства.

4. Повторяемость результатов

Измерения спектров идентичных образцов при похожих внешних условиях показали, что существуют пики с центральными частотами, повторяющиеся с некоторой вероятностью. Определение погрешности производилось с помощью интервальной оценки, которая является более информативной и надежной, чем точечная.

Для каждой группы спектральных пиков, представленных на рис. 5, были рассчитаны доверительный интервал и доверительная случайная погрешность. Пример расче-

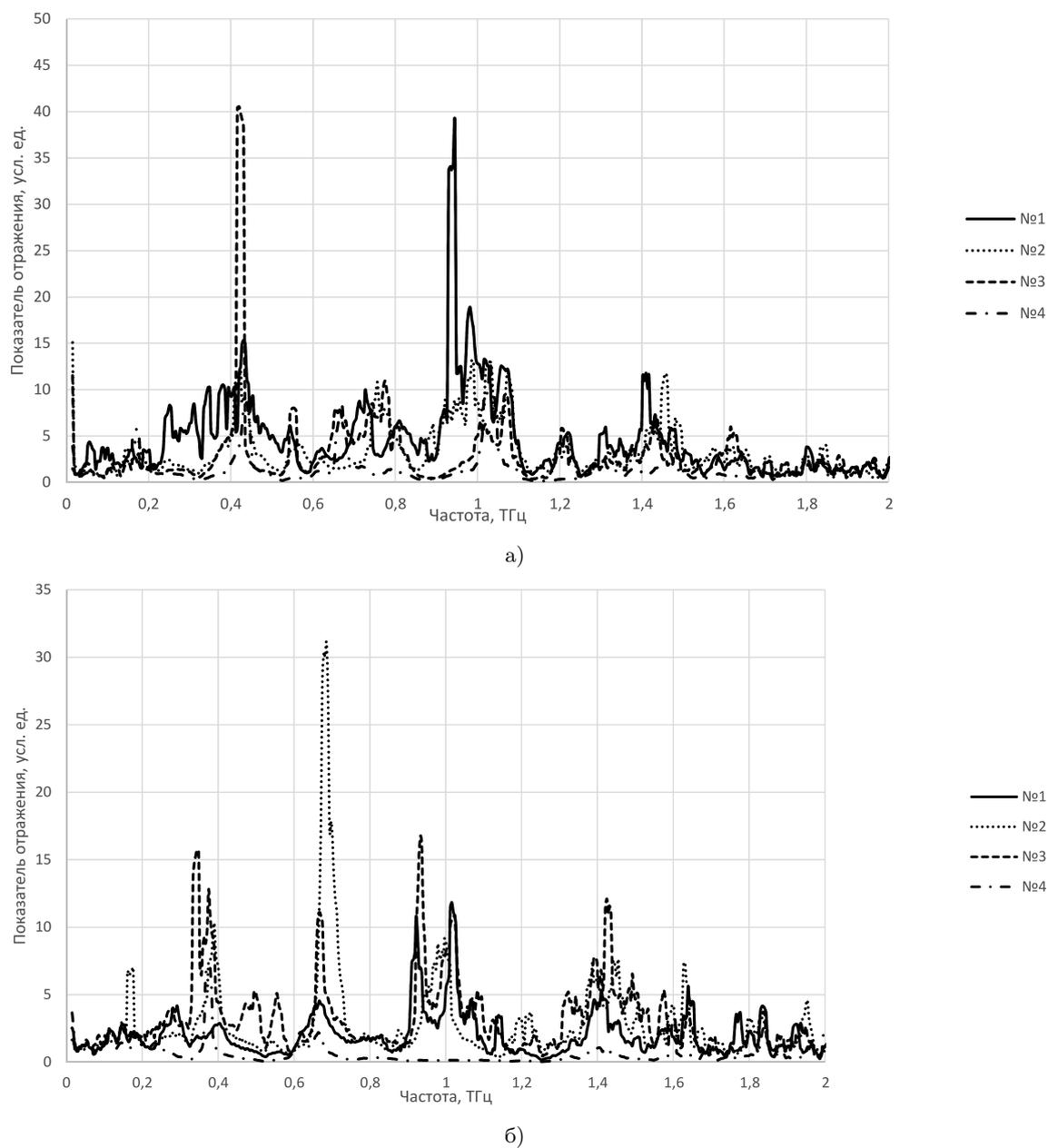


Рис. 5. Спектр отражения терагерцового излучения: а) чистая кожа до нанесения крема; б) кожа после нанесения косметического средства

Таблица 3. Расчеты погрешностей для произвольной группы спектральных линий

№ обр.	Частота, ТГц	Ср.з	Δx_i	$s_{\bar{x}}$	Δx_{β}	I_{β}
1	0,431	0,429	0,003	0,004	0,013	0,429 ± 0,013
2	0,424		-0,005			
3	0,420		-0,009			
4	0,439		0,011			

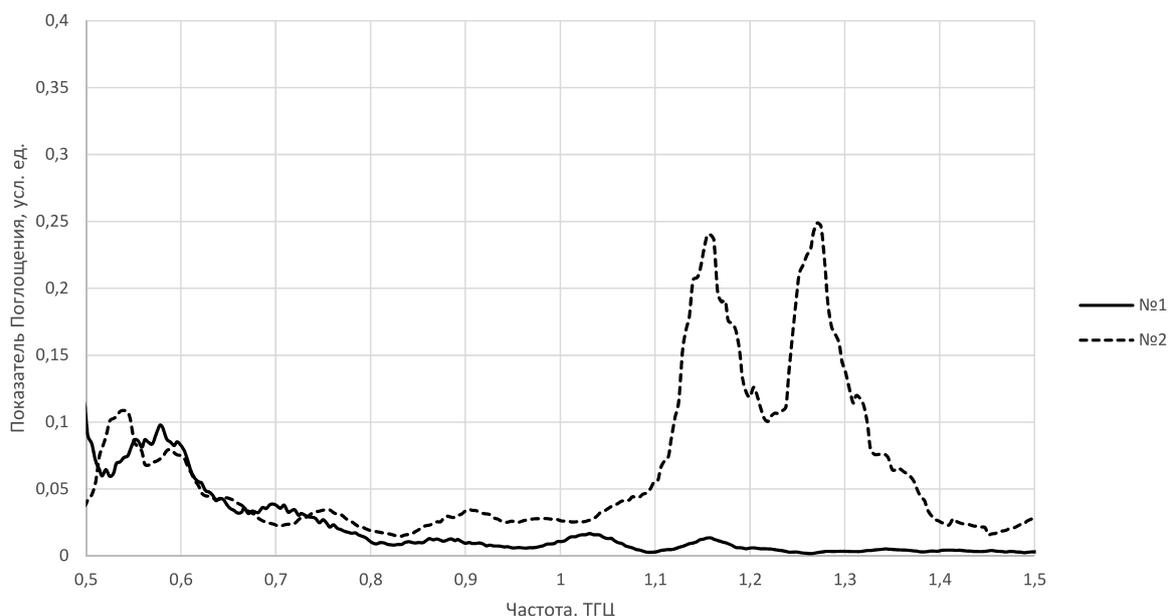


Рис. 6. Спектр поглощения терагерцового излучения эластином и косметическим средством: линия №1 — эластин, линия №2 — косметическое средство

тов для произвольной группы спектральных линий представлен в табл. 3. Для данных расчетов, доверительный интервал находится в пределах $(0,415 \div 0,442)$ ТГц.

На рис. 5а соответствующим образцам чистой кожи до нанесения косметического средства были определены группы повторяемости с доверительными интервалами: $(0,403 \div 0,455)$ ТГц; $(0,656 \div 0,808)$ ТГц; $(0,935 \div 1,051)$ ТГц; $(1,401 \div 1,483)$ ТГц. Для кожи с косметическим средством (рис. 5б) определены группы повторяемости с доверительными интервалами: $(0,363 \div 0,409)$ ТГц; $(0,658 \div 0,680)$ ТГц; $(1,599 \div 1,657)$ ТГц.

Таким образом, для каждой группы спектральных линий были определены доверительные интервалы и определена вероятность повторяемости экспериментальных исследований, достигающая 95 % при одинаковых внешних условиях исследований.

Заключение

Получены ТГц-спектры отражения кожи человека до и после воздействия косметического средства. Линии в терагерцовых спектрах кожи человека соотнесены со спектральными линиями поглощения воды. Наличие в составе косметического средства гиалуроновой кислоты и ее производных влияет на степень увлажненности эпидермиса и, как

следствие, на коэффициенты отражения этих тканей.

Полученные доверительные интервалы и вероятность повторяемости эксперимента (более 95 %) показывают, что предложенная методика анализа кожи человека, может быть в перспективе использована для различных диагностических исследований. Органический состав кожи можно анализировать, применяя методы терагерцовой спектроскопии, при этом анализ будет сопоставим с химико-биологическим исследованием образцов кожи.

Предложенная методика актуальна для диагностики кожи человека, начиная от упомянутого ранее персонального подбора косметических средств исходя из потребностей кожи, заканчивая выбором дерматологических лекарственных средств для проблемной кожи, склонной к дерматитам и другим патологическим изменениям.

Литература

1. *Езерская А.А., Цуркан М.В., Смолянская О.А.* Идентификация аминокислот, входящих в состав кожи человека, с помощью спектров диапазона 0,05–1,2 ТГц // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 2 (84). С. 50–54.

2. Смолянская О.А., Езерская А.А., Прохеев И.В. Терагерцовые спектры отражения кожи с дерматитами и морфологическими изменениями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 3 (85). С. 108–112.
3. Иомдина Е.Н., Селиверстов С.В., Сианосян А.А. Терагерцовое сканирование для оценки содержания воды в роговице и склере // Современные технологии в медицине. 2018. № 4. С. 143–150. DOI: 10.17691/stm2018.10.4.17
4. Braly L.B., Cruzan J.D., Liu K. and et al. Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. I. (D₂O)₂ // Journal of chemical physics. 2000. Vol. 112 (23). P. 10293–10313. DOI: 10.1063/1.481708
5. Braly L.B., Liu K., Brown M.G. and et al. Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. II. (H₂O)₂ // Journal of chemical physics. 2000. Vol. 112 (23). P. 10314–10326. DOI: 10.1063/1.481669
6. Menlo Systems GmbH: official website. Режим доступа: <https://www.menlosystems.com/> (дата обращения: 07.04.2021)
7. Roggenbuck A., Schmitz H., Deninger A. and et al. Coherent broadband continuous-wave terahertz spectroscopy on solid-state samples // New J. Phys. 2010. Vol. 12. 043017. DOI: 10.1088/1367-2630/12/4/043017
8. Exter M., Fattinger Ch., Grischkowsky D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor // Opt. Lett. 1989. Vol. 14. P. 1128–1130. DOI: 10.1364/ol.14.001128
9. Globus T. and et al. Low-Terahertz spectroscopy of liquid water // Terahertz Physics, Devices and Systems II // Proc. of SPIE. 2007. Vol. 6772. P. 67720S-1–67720S-11. DOI:10.1117/12.739859
10. Дюка М.В. Исследование спектральных характеристик, оптических свойств и биологического отклика нервных клеток, фибробластов и ДНК в диапазоне частот 0,1–2 ТГц: дис. канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2014. 160 с.
2. Smolyanskaya, O.A., Ezerskaya, A.A., Prozheev, I.V. Teragercovoye spektry otrazheniya kozhi s dermatitami i morfologicheskimi izmeneniyami. *Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Informatsionnykh Tekhnologii, Mekhaniki i Optiki* [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics]. 2013, no. 3, pp. 108–112. (In Russian)
3. Iomdina, E.N., Seliverstov, S.V., Sianosyan, A.A. Teragercevoe skanirovanie dlya ocenki sodержaniya vody v rogovice i sklere [Terahertz scanning for evaluation of corneal and scleral hydration]. *Sovremennyye tekhnologii v medicine* [Modern Technologies in Medicine]. 2018, no. 4, pp. 143–150. DOI: 10.17691/stm2018.10.4.17 (In Russian)
4. Braly, L.B., Cruzan, J.D., Liu, K. and et al. Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. I. (D₂O)₂. *Journal of chemical physics*. 2000, vol. 112, no. 23, pp. 10293–10313. DOI: 10.1063/1.481708
5. Braly, L.B., Liu, K., Brown, M.G. and et al. Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. II. (H₂O)₂. *Journal of chemical physics*. 2000, vol. 112, no. 23, pp. 10314–10326. DOI: 10.1063/1.481669
6. Menlo Systems GmbH: official website. 2021. URL: <https://www.menlosystems.com/> (accessed: 07.04.2021)
7. Roggenbuck, A., Schmitz, H., Deninger, A. and et al. Coherent broadband continuous-wave terahertz spectroscopy on solid-state samples. *New J. Phys.* 2010, vol. 12, p. 043017. DOI: 10.1088/1367-2630/12/4/043017
8. Exter, M., Fattinger, Ch., Grischkowsky, D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor. *Opt. Lett.* 1989, vol. 14, pp. 1128–1130. DOI: 10.1364/ol.14.001128
9. Globus, T. and et al. Low-Terahertz spectroscopy of liquid water. *Terahertz Physics, Devices and Systems II. Proc. of SPIE.* 2007, vol. 6772, pp. 67720S-1–67720S-11. DOI:10.1117/12.739859
10. Duka, M.V. Issledovanie spektral'nykh harakteristik, opticheskikh svojstv i biologicheskogo otklika nervnykh kletok, fibroblastov i DNK v diapazone chastot 0,1–2 THz. Dis. kand. fiz.-mat. nauk [Investigation of spectral characteristics, optical properties, and biological response of nerve cells, fibroblasts, and DNA in the 0,1–2 THz frequency range. Cand. phys. and math. sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2014, 160 p. (In Russian)

References

1. Ezerskaya, A.A., Curkan, M.V., Smolyanskaya, O.A. Identifikatsiya aminokislot, vkhodyashchih v sostav kozhi cheloveka, s pomoshch'yu spektrov diapazona 0,05–1,2 THz. *Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Informatsionnykh Tekhnologii, Mekhaniki i Optiki* [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics]. 2013, no. 2, pp. 50–54. (In Russian)