

MCR-анализ спектров комбинационного рассеяния кожи разных участков тела

Е.В. Сорокина
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
hellitio15@gmail.com

Ю.А. Христофорова
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
khristoforovajulia@gmail.com

И.А. Матвеева
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
m-irene-a@yandex.ru

Аннотация — Было проведено экспериментальное измерение спектров КР кожи людей одного фототипа для разных локализаций. Измерения проводились с помощью зондирующего лазерного излучения ближнего ИК с длиной волны 785 нм. С помощью MCR анализа проведено разложение спектров на отдельные компоненты. Проанализирован вклад отдельных компонентов в зависимости от локализации кожи. Сравнительный анализ относительных значений концентраций отдельных компонентов в спектрах кожи разных локализаций позволил оценить вариации химического состава кожи в зависимости от локализации.

Ключевые слова — спектроскопия комбинационного рассеяния, кожа человека, локализация, хемометрика, MCR-анализ

1. ВВЕДЕНИЕ

Кожа является самым большим органом человека и составляет около 15% от общей массы тела. При этом химический состав кожи может варьироваться как в зависимости от типа, цвета и локализации, так из-за развития заболеваний. Чтобы лучше понимать, какие изменения кожи связаны с различными заболеваниями, важно оценить изменчивость молекулярного состава кожи в нормальном состоянии.

Для неинвазивного анализа биологических тканей успешно применяется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [1], поскольку этот метод чувствителен к структуре и конформациям биохимического строения. Метод спектроскопии КР, основанный на изменении длины волны зондирующего излучения после взаимодействия с молекулами исследуемого объекта, позволяет с высокой точностью определять наличие химических соединений и их изменение вследствие различных процессов в исследуемой среде. Применение спектроскопии КР для измерения состояния кожи представляет собой особый интерес из-за доступности и простоты экспериментальных измерений.

Цель данной работы – провести разложение на компоненты и анализ спектров КР кожи, оценить вариабельность спектральных характеристик кожи разных локализаций при одинаковом фототипе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование кожи проводилось с использованием экспериментального оборудования, которое включает в себя термостабилизированный полупроводниковый лазерный модуль LML-785.0RB-04 (центральная длина волны $785 \pm 0,1$ нм, 150 мВт), портативный спектрометр QE6500, включающий матричный ПЗС-детектор с термоэлектрическим охлаждением до -15°C ,

оптический пробник inPhotonics. Спектры кожи были зарегистрированы в течение 20 секунд с трехкратным накоплением. Добровольцами выступили 10 человек со вторым фототипом, который был определен по шкале Фитцпатрика. Были измерены спектры КР кожи у каждого волонтера с 10 различных участков тела. Измерения проводились в условиях с минимальными источниками белого света, чтобы уменьшить количество шума в сигнале. После удаления недостоверно зарегистрированных сигналов, в общей сложности для последующего анализа использовались 92 спектра КР кожи, среди которых 10 спектров с щеки, 10 спектров со лба, 6 спектров с шеи, 10 спектров с мочки, 9 спектров с ладони, 8 спектров предплечья, 10 спектров со внутренней и 9 спектров с внешней стороны шиколотки, 10 спектров с живота и 10 спектров со спины.

Перед проведением дальнейшего анализа из спектров удалялся уровень флюоресценции полиномом 6 степени, а также проводилась обработка с помощью сглаживающего фильтра Савицкого-Голея.

Для анализа спектров КР был применен метод асимметричных наименьших квадратов с многомерным разрешением кривой (MCR-ALS) [2]. MCR-ALS метод позволяет разложить каждый зарегистрированный спектр кожи d в виде линейной комбинации отдельных компонентов, входящих в состав кожи:

$$d = c_1s^T_1 + c_2s^T_2 + \dots + c_A s^T_A,$$

где c_1, c_2, \dots, c_A – это концентрации отдельных компонентов, s_1, s_2, \dots, s_A – это спектры отдельных компонентов.

Такой вид анализа позволяет получить спектры веществ, составляющих исследуемый образец кожи и оценить их относительный вклад в исходный спектр. Применение MCR-анализа для разложения спектров кожи разных локализаций позволит проанализировать относительные различия химического состава кожи.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

MCR анализ был применен к матрице исходных данных, состоящей из 92 спектров кожи разных локализаций одного фототипа. Было проведено разложение исходных спектров на 5 отдельных компонентов, представленных на рисунке 1. Данное количество было выбрано, исходя из сопоставления спектров выделенных отдельных компонентов со спектрами чистых веществ входящих в состав кожи

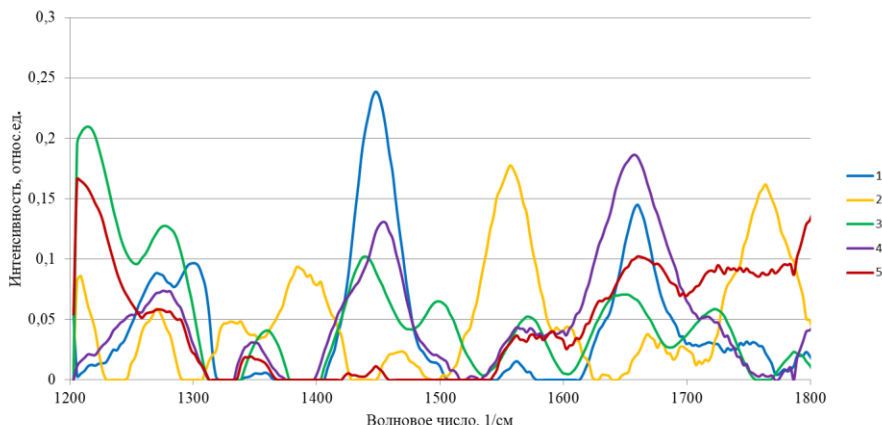


Рис. 1. Спектры компонентов, полученные в результате MCR-разложения КР спектров кожи

человека, представленных в работе Фенг и соавторов [3]. Также был оценена статистическая значимость выделенных с помощью метода MCR пяти компонент, которая позволяет использовать компоненты, вклад которых удовлетворяет следующему условию:

$$(X_n - X_{n+1}) / X_n > 5\%,$$

где X_n и X_{n+1} – относительные значения вклада для каждого ($n+1$) компонента. Выделенные 5 компонент оказались статистически значимыми.

Нужно учитывать, что полученные спектры рассчитанных отдельных компонентов не являются спектрами чистых веществ. Полученные результаты позволяют предположить, что 1 компонент с характерными полосами 1445, 1665 см^{-1} соответствует основному вкладу кератина; 2 компонент с пиками на 1378 и 1573 см^{-1} близко описывает спектр меланина; 3 компонент с характерными полосами на 1440 и 1656 см^{-1} схож со спектрами липидов; 4 компонент можно сопоставить с коллагеном по пикам на 1454 и 1650 см^{-1} ; 5 компонент с характерной полосой на 1645 см^{-1} показывает основной вклад воды.

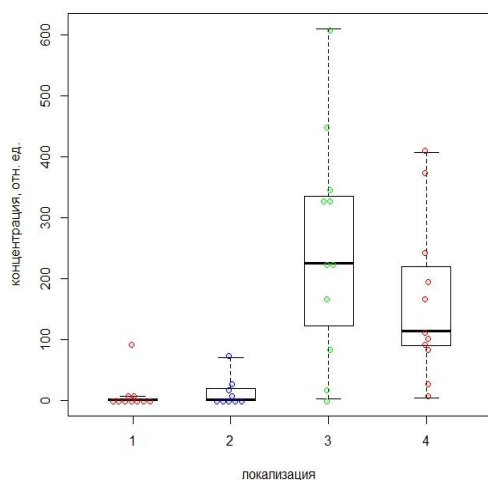


Рис. 2. Диаграммы разброса относительной концентрации 3 компонента для различных локализаций кожи человека: 1 – ладонь, 2 – предплечье, 3 – живот, 4 – щека

В результате MCR разложения для каждого отдельного компонента также было рассчитано

значение его относительной концентрации во всех спектрах кожи. На основании полученных значений концентраций были построены диаграммы разброса, которые позволили проанализировать, по вкладу каких химических компонент могут различаться спектры кожи разных локализаций. Пример такой диаграммы, построенной для 3 компонента, приведен на рисунке 2. На ней по горизонтальной оси обозначаются цифрами 1 – ладонь, 2 – предплечье, 3 – живот, 4 – щека. Размеры и расположение «ящиков» наглядно показывает, как меняется относительная концентрация липидов в разных локализациях кожи и каков разброс полученных данных.

4. ВЫВОДЫ

По приведенным результатам можно сделать вывод, что при разложении на химические компоненты спектры комбинационного рассеяния кожи разных локализаций различия наблюдаются в относительной концентрации 3 и 4 компонента. Уровень 1, 2 и 5 компонентов для разных локализаций изменяется незначительно. Такие результаты можно объяснить физиологическими и биохимическими особенностями кожи на различных анатомических участках тела.

Полученные результаты могут использоваться для анализа КР спектральных особенностей кожи человека при развитии различных заболеваний. Также данные вычисления могут помочь в дальнейшем определении границ нормы спектральных характеристик кожи для дальнейшего применения в диагностике.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cordero, E. In-vivo Raman spectroscopy: from basics to applications / E. Cordero, I. Latka, C. Matthäus et. al. // Journal of biomedical optics. – 2018. – Vol. 23(7). – P. 071210.
- [2] Matveeva, I. A. Analysis of Raman spectra using the multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) algorithm / I. A. Matveeva, Y. A. Khristoforova, L. A. Bratchenko, V. P. Zakharov // Biomedical Spectroscopy, Microscopy, and Imaging II. – 2022. – Vol. 12144. <https://doi.org/10.1117/12.2620966>.
- [3] Feng, X. Raman active components of skin cancer / X. Feng, A. J. Moy, H. T. M. Nguyen // Biomedical Optics Express. – 2017. – Vol. 8(6).