

ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА И ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ НА МАСШТАБ И ДИНАМИКУ КОЛЛЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Л.В.Беловолова, М.В.Глушков, Е.А.Виноградов

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Вавилова ул., 38, Москва, Россия, gmv@smp.gpi.ru

Содержание активных форм кислорода (АФК) в клетках живых организмов и природных водах чрезвычайно мало, однако, установлено, что его некоторое увеличение (относительно равновесного значения) оказывает активирующее, нормализующее и протекторное влияние на биологические системы. Показано, что это влияние осуществляется через изменение свойств водной среды. Развиваются представления о существенной роли микрогетерогенности водных сред и о влиянии АФК на масштаб коллективных взаимодействий. Водные среды, содержащие гидрофобные молекулы газов воздуха, рассматриваются как микрогетерогенные, свойства которых сильно зависят от поверхностей пузырьков и концентрации АФК. Суть представлений состоит в следующем:

Поскольку в обычных условиях вода содержит некоторое количество газов воздуха, свободнорадикальные реакции с участием АФК, протекающие внутри и на поверхности газовых пузырьков, влияют на электрический заряд и другие свойства пузырьков, а также на параметры границы раздела фаз пузырек–вода. От них зависит структура и динамика ближайшего водного

окружения пузырька. Вследствие кооперативности водородных связей и возможности миграции по ним протонной плотности это влияние может распространяться вглубь водной фазы. Малые газовые пузырьки имеют преимущественно отрицательный заряд, а положительный заряд, часть которого обусловлена неоднородным распределением протонов воды, делокализован в водном окружении пузырьков. Подвижность зарядов разных знаков существенно различается, поэтому при встряхиваниях, переливаниях и т.п. происходит разделение зарядов, в результате чего образуются дипольные образования больших размеров. Синхронизация осцилляций диполей под влиянием некоторых факторов может приводить к увеличению масштаба коллективных взаимодействий и самоорганизации водной среды. Предполагается, что эти эффекты лежат в основе формирования структуры и динамики водной среды при приготовлении гомеопатических лекарственных средств. Их свойства определяются как особенностями молекулярной структуры разводимого вещества, влияющего на свойства границы раздела фаз и ближайшее водное окружение, так и содержанием и видом АФК, необходимых для организации водной матрицы. При существующих концентрациях свободных радикалов, иммобилизованных на поверхностях раздела фаз, важную роль могут играть спиновые эффекты, а также присутствие примесей ионов металлов.

Во всех микрогетерогенных системах молекулы органических примесей адсорбируются на поверхности пузырьков согласно гидрофильно-гидрофобному балансу и другим особенностям их молекул и могут образовывать ориентированный и частично упорядоченный монослой. Это влияет на реакционную способность молекул и физико-химические свойства границы раздела фаз. АФК постоянно образуются в воде в силу действия природных и техногенных факторов. Их энергия может запасаться в виде органических пероксидов, образующихся в реакциях АФК с молекулами органических примесей, способных к перекисному окислению. В ходе реакций с участием АФК происходят изменения параметров водной среды (рН, редокс-потенциал, заряда пузырьков, содержания газов), что приводит к появлению долгоживущих квазипериодических и переходных состояний системы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-02-17484-а

INFLUENCE OF REACTIVE OXYGEN SPECIES AND GAS BUBBLES ON THE INTENSITY AND DYNAMICS OF COLLECTIVE PROCESSES IN AQUEOUS MEDIA

L.V.Belovolova, M.V.Glushkov, E.A.Vinogradov

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Vavilov str., 38, Moscow, 119991, Russia, gmv@smp.gpi.ru

Long living nonequilibrium states arising in aqueous media when content of reactive oxygen species (ROS) is increased have been studied. Interconversion of ROS and products of their reactions with organic substances and metal ions as a consequence of existence of close association with aqueous environment of the vapor-gas bubbles serve as a source of long living changes of the state of water matrix.

ОСОБЕННОСТИ ВОДЫ, АКТИВИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Л.В.Беловолова, М.В.Глушков, Е.А.Виноградов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
Вавилова ул., 38, Москва, Россия, gmv@smp.gpi.ru

Вода, активированная электролизом (ВА), вызывает большой интерес. Известна способность католита или «живой» воды (вода из катодного отсека электролизера) ускорять и нормализовывать обменные процессы. Использование католита в качестве растворителя для токсичных лекарственных средств позволяет резко снизить дозы лекарств и уменьшить проявление негативных побочных факторов. Анолит или «мертвая» вода (из анодного отсека) может использоваться для стерилизации хирургических инструментов, дезинфекции ран, очистки воды от органических соединений.

Разное качество ВА, получаемой разными исследователями, и отсутствие ясного понимания физико-химических механизмов биологического действия сдерживает ее использование в биологии и

медицине. Исследования ультрафиолетовой флуоресценции и светорассеяния ВА позволило сделать вывод, что наиболее существенное влияние на ее свойства оказывает образование активных форм кислорода (АФК) и их взаимодействие с присутствующими в растворе веществами.

Вблизи катода протоны воды восстанавливаются до газообразного водорода, поэтому из-за избытка гидроксильных групп растет рН и отрицательный заряд среды. Молекулы кислорода растворенного воздуха восстанавливаются до супероксидного анион-радикала. Повышение рН приводит к росту растворимости углекислого газа и увеличению содержания угольной кислоты. Стимулирующее и протекторное действие католита, по-видимому, обусловлено появлением в среде радикала $O_2^{\bullet-}$ (HO_2^{\bullet}), а также радикалов карбоксильных соединений, что приводит к созданию восстановительных (электрондонорных) условий.

У анода идет электрохимическая реакция разложения воды. Электрон отбирается от гидроксильных групп воды, поэтому уменьшается рН среды и образуется сильнейший окислитель — ОН-радикал (а также Cl_2 и $NaClO$, если электролиз ведется в присутствии $NaCl$). Органические примеси окисляются, в результате чего анолит воды может быть полностью освобожден от органики. Уникальность ВА состоит в том, что вода в прикатодной или прианодной областях электролизера аккумулирует избыточный отрицательный (OH^- , $O_2^{\bullet-}$) или положительный (H^+) заряды соответственно. Высокая поляризуемость водной структуры может приводить к резкому усилению коллективных взаимодействий.

Обнаружено, что талая вода, очищенная двукратным перемораживанием (с удалением фракций, замерзающих наиболее быстро и наиболее медленно) обладает существенно более высокой чувствительностью к активации электролизом и добавлению многих биологически важных соединений по сравнению с исходной водой.

Как в католите, так и анолите ВА в течение десятков часов после электролиза наблюдаются квазипериодические и релаксационные процессы, обусловленные реакциями между АФК и молекулами примесей. Они сопровождаются изменением макроскопических параметров водной среды (рН, редокс-потенциал, содержание газов воздуха).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-02-17484-а

PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVATED WATER

L.V.Belovolova, M.V.Glushkov, E.A.Vinogradov

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Vavilov str., 38, Moscow, 119991, Russia, gmv@smp.gpi.ru

Experiments with light scattering and fluorescence spectra of electrochemically activated water permit to make conclusion about essential role of reactive oxygen species (ROS). Long-term quasi-periodic and transient processes of variations in fluorescence parameters of activated water can be explained by reversible reactions with ROS participation accompanied by changes in gas contents, conductivity, and pH of an aqueous medium.

ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА НА УЛЬТРАФИОЛЕТОВУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ВОДЫ И РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ СРЕД

Л.В.Беловолова, М.В.Глушков, Е.А.Виноградов

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН
Вавилова ул., 38, Москва, Россия, gmv@smp.gpi.ru

Считается, что ультрафиолетовая люминесценция воды обусловлена примесями органических соединений гуминовой природы, и что чистая вода не люминесцирует. Действительно по мере очистки природных вод интенсивность люминесценции уменьшается, однако и в исходно не люминесцирующей, хорошо очищенной воде при $\lambda_{\text{возб.}} = 250\text{-}310$ нм после физических воздействий, увеличивающих содержание активных форм кислорода (АФК), таких как встряхивание, облучение

ультрафиолетом, люстрой Чижевского и т.п., можно наблюдать появление люминесценции. Обычно примерно через сутки после воздействия наблюдается широкий сигнал флуоресценции с максимумом, лежащем в диапазоне ~360-420 нм. Интенсивность сигнала может квазипериодически изменяться (до 100%) в течение нескольких суток после воздействия, что сопровождается колебаниями pH и окислительно-восстановительного потенциала водной среды. Получены результаты, показывающие, что переходы между различными видами АФК, протекающие внутри и на поверхности паровоздушных пузырьков, тесно сопряжены с изменением свойств пузырьков и структуры растворителя.

Введение в водную среду малых количеств (от нано- до микромолей в литре) некоторых веществ может значительно влиять на интенсивность и динамику спектров, а также на свойства раствора. Обнаружено существенное влияние ионов металлов (железо, медь, кальций и др.) и многих биологически важных соединений (глутатион, нитроглоглутатион, аминокислоты, NADH, перекись водорода, карбонильные соединения и др.) на параметры люминесценции и макроскопические характеристики водной среды. Наблюдаемое нами воздействие многих соединений на спектры ультрафиолетовой флуоресценции воды качественно подобно известным для спектров сонолюминесценции.

С использованием добавок к воде ацетона и анионного флуоресцентного зонда 1-анилино-8-нафталинсульфоната (АНС) проведено исследование структуры воды. Введение ~0.1% (по объему) ацетона не только повышает интенсивность люминесценции воды, но и сильно влияет на спектр комбинационного рассеяния воды на валентных колебаниях протонов. Приводятся данные, показывающие, что в низких концентрациях единичные молекулы ацетона встраиваются в клатратные полости сетки водородных связей и оказывают на них стабилизирующее действие. Поглощая возбуждающий свет ($\lambda_{\text{возб.}} \sim 260$ нм), молекулы ацетона передают энергию, а возможно и электрон, окружающим молекулам воды. Наблюдаемые сигналы в области 320-380 нм приписываются излучению возбужденных молекул воды, окружающих клатратные полости.

В аэрированной воде люминесценция с максимумом 380-420 нм может быть связана с образованием и рекомбинацией карбонатных радикалов, возникающих при взаимодействии ОН-радикала с присутствующей в воде угольной кислотой.

В некоторых условиях в узком диапазоне изменения концентрации растворенных соединений наблюдается резкое сужение и увеличение интенсивности спектра флуоресценции с $\lambda_{\text{макс}} \sim 350-360$ нм, которое может быть связано с приближением системы к условиям фазового расслоения (спинодального распада).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-02-17484-а

INFLUENCE OF REACTIVE OXYGEN SPECIES ON ULTRAVIOLET FLUORESCENCE OF WATER AND DILUTED AQUEOUS MEDIA

L.V.Belovolova, M.V.Glushkov, E.A.Vinogradov

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Vavilov str., 38, Moscow, 119991, Russia, gmv@smp.gpi.ru

Fluorescence spectra of clean water due to the presence of reactive oxygen species (ROS). Impurities of organic substances and ions of metals adsorbed on the surface of vapor-gas bubbles react with ROS. Long-term quasi-periodic and transient processes of variations in fluorescence parameters arise.