

УДК 544.032; 577.3

**Физико-химические свойства воды, активированной в электролизере
бездиафрагменного типа.**

Некрасова Л.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина».

119992, Москва, ул. Погодинская, д.10/15, стр.1

e-mail: laranekrasova@gmail.com

Введение. Под электрохимической активацией систем понимают процесс перевода растворов в метастабильное состояние, вызванное структурно-энергетическими и электрохимическими изменениями в электрическом поле, в результате которых растворы в течение периода релаксации проявляют аномальные свойства в физико-химических превращениях [1]. Появление у активированных растворов уникальных физико-химических свойств, в частности повышенной каталитической и биологической активности, стимулирует исследования в области создания электрохимических реакторов и активаторов, а также изучения свойств растворов и областей их возможного использования. В результате проведенных исследований были созданы технологии дезинфекции на основе анолита и католита, которые нашли широкое применение в медицине, промышленности и сельском хозяйстве. Низкие значения ОВП католита послужили причиной исследования его в качестве антиоксиданта.

Физико-химические свойства образующихся в мембранном электролизере католита и анолита подробно изучены в [2-5]. Широкое

применение нашли установки СТЭЛ, АКВАХЛОР, фильтры электрохимической очистки «Изумруд» на основе реакторов ПЭМ, и последнего поколения проточных электрохимических модульных элементов МБ-11 и МБ-26, , биоэлектроактиватор «Эсперо» и другие модели активаторов с диафрагмой. Одной из последних моделей активаторов является бездиафрагменный активатор «Здрава», разработанный в НИЦ «Икар» (Ижевск).

В связи с появлением активатора «Здрава», представляло интерес изучить свойства растворов, активированных в установке бездиафрагменного типа.

Материалы и оборудование.

Активатор электрический модель «Здрава – 3.3» (изготовитель ОАО «Дальприбор», разработчик ЗАО НИЦ «Икар», Ижевск). Активатор «Здрава» представляет собой емкость в виде полого цилиндра вместимостью 3000 мл. В этом активаторе реализован бездиафрагменный способ активации. Катодом служит внутренняя поверхность корпуса активатора, анод выполнен в виде стержня и расположен вертикально в центре емкости для активации. Сведений о материалах, из которых изготовлены электроды нет. Активатор работает в режиме слабой и сильной активации.

Активность водородных ионов и окислительно восстановительный потенциал воды измеряли с помощью иономера «Экотест-120» с коммутатором и «Экотест -2000» (НПП «Эконикс», Москва). Для измерения рН использовали ионселективный стеклянный электрод с твердым контактом «ЭКОМ-рН» с крутизной градуировочной характеристики в линейной части при температуре $25 \pm 5^\circ$ равной 56 ± 6 мВ/1ед. рН, предварительно откалиброванный по трем буферным растворам фирмы «HANNA» со значениями рН 4,01; 7,01 и 10,01.

Окислительно-восстановительный потенциал измеряли при помощи высокотемпературного платинового электрода ЭПВ-1СР. В качестве электрода сравнения для измерения рН и ОВП служил вспомогательный

хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1 (потенциал относительно нормального водородного электрода при 20°C 201±3 мВ).

Для проверки потенциала платинового электрода использовали стандартный раствор фирмы «HANNA» со значением ОВП равным 240 мВ. Отклонения в измеряемых величинах не превышали ±3 мВ. Регистрацию окислительно-восстановительного потенциала активированных растворов осуществляли на компьютере, используя стандартную программу.

Для измерения электропроводности растворов использовали кондуктометр «Эксперт-002» (НПО «Эконикс-Эксперт», Москва) с датчиком УЭП-Н-С наливного типа, постоянная ячейки 0,5721 см⁻¹.

Определение свободного хлора проводили фотоколориметрическим методом на колориметре Spectroquant Multy фирмы Merck, используя кюветный тест №00595 (диапазон определяемых концентраций 0,05 – 5,0 мг/л).

Результаты и обсуждение.

В данной работе были исследованы процессы электрохимической активации и релаксации электрохимически активированной воды различного происхождения: из природного источника (пос. Волжский Волжского района Самарской области, характеризующейся постоянством состава и окислительно-восстановительных свойств (рН 7,2 – 7,4; электропроводность 1030 -1050 мкСм; ОВП 280 – 330 мВ), святого источника Николая Чудотворца (с. Белово, Оренбургская обл.), бутилированных вод разных марок, водопроводной воды г. Самары, искусственно приготовленных на основе дистиллированной воды разбавленных водных растворов с общей минерализацией 0,1 – 0,5 г/л.

Активацию проводили в режиме слабой и сильной активации в условиях минимального (0,5 л) и максимального (2,9 л) заполнения в течение 1 часа. Для оценки воспроизводимости эффекта активации использовали серию экспериментов с использованием одного типа воды. В качестве объекта исследования была выбрана вода природного источника (пос.

Волжский, Самарская обл.). Измерения проводили в течение 3 месяцев. Каждый день использовали новую порцию воды. Были отмечены следующие особенности. Активация воды малого объема в режиме слабой активации приводит к заметно большему сдвигу ОВП, чем при использовании сильной активации (равные объемы), что не соответствует руководству по эксплуатации прибора. При полностью заполненном активаторе наблюдается обратная зависимость (таблица 1). Не смотря на то, что ОВП воды при активации испытывает сильный сдвиг, ее рН изменяется незначительно. Величина сдвига рН может быть положительной и отрицательной, абсолютные значения колеблются в интервале от 0,01 до 0,52 ед. рН (таблица 1). Стандартные условия процесса не позволяют обеспечить воспроизводимые результаты активации. Даже в течение одного дня при использовании одной и той же воды наблюдаются различия в электрохимических параметрах активированной воды. Варианты изменения электрохимических параметров воды непосредственно после активации представлены в таблице 1.

Самые большие и примерно одинаковые сдвиги ОВП наблюдаются для воды при максимальном заполнении активатора в режиме сильной активации и при минимальном заполнении – в режиме слабой активации. Для сдвигов рН воды закономерностей не выявлено, сдвиги рН не коррелируют со сдвигами ОВП.

Активацию других типов воды проводили при минимальном заполнении активатора – 0,5 л в режиме слабой и сильной активации.

Если при активации воды из природного источника отмечены небольшие изменения рН, то при активации раствора бикарбоната натрия и бутилированной воды «Борская» наблюдалось заметное увеличение рН : 1 и 1,2 ед. рН соответственно, и уменьшение рН на 1,7 ед. рН для бутилированной воды «Вонагуа» в режиме сильной активации. Для всех остальных исследованных образцов сдвиг рН находился в пределах от -0,24

до +0,62 мВ. Максимальный сдвиг ОВП, равный более 1000 мВ был получен для водопроводной воды г. Чапаевска (Самарская обл.) в режиме слабой активации, минимальный (1 мВ) – для «Bonagua» в режиме сильной активации. Отмечены отдельные случаи отсутствия эффекта активации, а также повышения окислительно-восстановительного потенциала бутилированной воды «Bonagua» в режиме слабой активации с 360 до 860 мВ (таблица 2). Проведенные исследования показали, что физико-химические характеристики активированной воды зависят от режима активации, объема воды в активаторе, времени активации, химического состава исходной воды и других неконтролируемых параметров и не поддаются прогнозированию. Можно предположить, что на результат активации оказывает влияние изменение поверхности электродов в процессе эксплуатации, а также космофизические факторы.

Следует отметить, что при проведении электрохимической активации органолептические свойства обрабатываемой воды, как правило, ухудшаются. Для отдельных типов вод характерно появление резкого запаха хлора, который ослабевает по мере хранения воды в открытой посуде. Определение концентрации свободного хлора в водопроводной воде, очищенной с помощью бытового фильтра «Гейзер» обнаруживает следующую динамику. В очищенной воде содержание свободного хлора составляло 0,07 мг/л. После активации этой воды в течение 1 часа в режиме слабой ионизации оно возросло до 0,64 мг/л, а спустя 30 минут после активации составило 0,20 мг/л. Для сравнения: концентрация свободного хлора в исходной водопроводной воде – 0,013 мг/л; в воде, пропущенной через фильтр «Гейзер» + электрохимический фильтр «Изумруд» - 0,06 мг/л.

Измерение электропроводности воды до и после активации не выявило заметных изменений, что свидетельствует о сохранении постоянства солевого состава. Разница этого показателя до и после активации составляла приблизительно 5 – 40 мкСм. Однако спустя сутки после активации наблюдалось значительное изменение электропроводности. Например, для

бутилированной воды «Борская» характерным было следующее изменение электропроводности: исходная вода (688 мкСм) – активированная (684 мкСм) – после релаксации (846 мкСм). Воспроизводимость результатов измерений не превышала 10 мкСм. Увеличение электропроводности воды является следствием химических превращений в системе, инициированных электрическим током.

Полученные активированные растворы очень неустойчивы. Относительное постоянство значений ОВП наблюдается в течение 30-60 минут. По истечении этого времени начинается процесс релаксации, который характеризуется резкими изменениями ОПВ во времени, что является отличительной особенностью воды, активированной в «Здраве». На рисунке 1 представлена динамика изменения окислительно-восстановительного потенциала воды. Резкие скачки потенциала, вероятно, являются отражением сложных химических реакций, протекающих в воде.

Для сравнения были проведены измерения ОВП католита, полученного в мембранных активаторах «Изумруд» и АТП- 1. В процессе хранения на открытом воздухе наблюдалось плавное увеличение окислительно-восстановительного потенциала, что согласуется с данными работы [3]. Релаксация активированной воды происходит в колебательном режиме и завершается в течение 16 – 24 часов. Спустя сутки после активации, растворы, оставленные открытыми приходят к новым значениям ОВП. Для некоторых типов воды наблюдается резкое увеличение значений ОВП до 600-850 мВ, которое сохраняется последующие 3-5 дней. Затем, как правило, происходит медленное уменьшение ОВП. В таблице 2 представлены значения окислительно-восстановительного потенциала для исходной, активированной и релаксированной воды разных типов.

Как видно из представленных в таблице данных окислительно-восстановительный потенциал релаксировавшей воды колеблется в широких пределах. Водопроводная вода, очищенная бытовым фильтром «Гейзер» после завершения процесса релаксации приобретает потенциал в среднем на

100 мВ ниже, чем был у исходной воды до активации. Такая же тенденция характерна и для воды из святого источника Николая Чудотворца раствора бикарбоната натрия и воды из природного источника, активированной в режиме сильной активации и имеющей при активации относительно высокий ОВП (-53 мВ). Бутилированная вода «Борская» приобретает при релаксации окислительно-восстановительный потенциал в среднем на 230 мВ превышающий первоначальное значение, увеличение ОВП при релаксации воды природного источника, активированной в режиме слабой активации достигает 370 мВ, а для бутилированной воды «Bonagua» имеет рекордное значение – +520 мВ. Добавление к воде «Bonagua» перед активацией бикарбоната натрия, имеющего при релаксации более низкий ОВП позволяет снизить разность ОВП до 390 мВ.

Поскольку полезные свойства активированной воды связывают с отрицательным значением окислительно-восстановительного потенциала [2,3], чрезвычайно высокие значения ОВП, приобретаемые отдельными видами вод потребовали специального рассмотрения. Изучение действия католита и анолита на рост корней черенков традесканции зеленой, развитие ряски и на спонтанную двигательную активность инфузорий (*Spirostomum ambiguum*) выявило стимулирующее действие анолита дистиллированной воды на развитие этих объектов [4], в то время как анолит растворов хлорида натрия оказывал угнетающее действие на биологические виды [2]. В последнее время разрабатываются подходы определения каталитической активности воды, основанные на измерении скоростей стандартных химических реакций [6], оценки прооксидантной активности воды, основанной на изучении супероксидгенерирующей реакции автоокисления адреналина [7]. В данной работе для оценки направленности биологического действия активированной воды был использован процесс дегидратации белка в процессе высушивания его раствора.

Известно, что живые ткани содержат более 70% воды, которая играет огромную роль в процессах жизнедеятельности.

В физико-химическом плане можно выделить несколько функций воды:

- вода как среда, в которой протекают химические реакции [6]
- вода как катализатор химических реакций [6]
- вода как гидратирующий агент, влияющий на конформацию белковых молекул, что в свою очередь оказывает влияние на их функционирование [8,9]

Показано, что в системе белок-вода при фазовом переходе наблюдаются явления возникновения спиральных структур, синхронизации колебаний в системе, самокопирования, когерентности и анизотропии [10], что свидетельствует о процессах самоорганизации белка [11]. Известно, что важное звено синтеза белка представляет его полимеризация, которая протекает при дегидратации белка [10]. В процессе полимеризации белка при удалении воды происходит разрыв водородных связей при уменьшении ее количества и соединение пептидных мономеров с образованием полимеров. В открытой неравновесной системе происходит самоорганизация белка с образованием характерных «ракушечных» структур, в то время как в закрытой системе полимеризация протекает медленно, характеризуется отсутствием когерентности и приводит к образованию кристаллического белка [11].

Опубликованные данные о дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей свидетельствуют о существовании четких зависимостей между наблюдаемыми структурами и патологическим процессом [11, 12]. При высушивании биологических жидкостей нарушение типичной картины обусловлено изменением физико-химического состояния этой жидкости при патологии. Обзор имеющихся данных, позволяет сделать предположение о пригодности анализа образов высушенной капли белкового раствора для оценки общего действия воды, использованной для приготовления раствора на функционирование ансамбля молекул белка.

Для проверки этого предположения использовали куриный белок, который смешивали с водой в соотношении 1:1 и 1:5. Тестирование

проводили с исходной водой природного источника и этой же водой, подвергнутой слабой электрохимической активации, поскольку эта вода имеет тенденцию к увеличению ОВП при релаксации и характеризуется активно протекающими процессами в период релаксации. На рисунке 2 представлены фото высушенных капель белка с использованием обычной и электрохимически активированной воды. Как видно из рисунка 2 при разбавлении белка электрохимически активированной водой, склонной к высоким значениям ОВП при релаксации наблюдается нарушение процессов самоорганизации белковых молекул. Подобные явления описаны для биологических жидкостей, при протекании в организме патологических процессов [10-12]. Если для разбавления белка использовали обычную воду, процессы дегидратации протекали стандартно.

Заключение.

Физико-химические характеристики электрохимически активированной воды зависят от режима активации, объема воды в активаторе, времени активации, химического состава исходной воды и других неконтролируемых параметров.

При электрохимической активации часто наблюдается повышение содержания свободного хлора и ухудшение органолептических характеристик воды.

Активированные воды являются чрезвычайно нестабильными.

Релаксация активированной воды протекает в колебательном режиме.

По окончании релаксации некоторые типы воды приобретают высокий положительный потенциал.

Процессы самоорганизации куриного белка из активированного раствора с тенденцией к высоким значениям ОВП при релаксации приводит к нарушению кольцевых структур, характерных для самоорганизации белка в норме.

Автор выражает благодарность Гольдштейну Д.В. и Ржаниновой А.А. за проведение работ по оптической микроскопии высушенных капель белка.

Литература.

1. П.А. Кирпичников, В.М. Бахир, П.У. Гамер, и др., «О природе электрохимической активации сред», Докл. АН СССР, **286** (3), 663-667 (1986).
2. В.И. Прилуцкий, В.М., Бахир, Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия, ВНИИИМТ АО НПО "Экран", Москва (1997), 228 с.
3. Б.И. Леонов, В.И. Прилуцкий, В.М. Бахир, Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды, Академия медико-технических наук РФ, Москва (1999), 243 с.
4. И.Ю. Петрушанко, В.И. Лобышев, «Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и ее биологическая активность», Биофизика, **46** (3), 389-401 (2001).
5. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. «Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере», Биофизика, **49** (1), 22-31 (2004).
6. К.К. Кальниньш, Л.П. Павлова, Вода – родник жизни, Институт высокомолекулярных соединений РАН, СПГУТД, Санкт-Петербург (2005), 293 с.
7. Т.В. Сирота, А.И. Мирошников, К.Н. Новиков, «Оценка про/антиоксидантных свойств воды и водных растворов», Биофизика, **55** (6), 990-995 (2010).
8. Н.Ф. Фаращук, Ю.А. Рахманин, Вода – структурная основа адаптации, Москва – Смоленск (2004), 180с.

9. Г. Линг, Физическая теория живой клетки: незамеченная революция, Наука, Санкт-Петербург, пер. с англ., (2008), 376 с.
10. Б. Альбертс, Д. Брей, Дж Льюис, и др., Молекулярная биология клетки в трех томах, 2-е изд. пер. с англ., Т. 2., Мир, Москва, 539 с.
11. Е. Рапис, Белок и жизнь. ЗАО «МИЛТА-ПКП ГИТ», Москва, (2002), 256 с.
12. Ю.Ю. Тарасевич, «Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей», Успехи физич. наук, **174** (7), 779- 790 (2004).
13. Е. Рапис, «Самоорганизация и супермолекулярная химия пленки белка от нано- до макромасштаба», Журн. технической физики, **74** (4), 117-122 (2004).

Аннотация.

Изучены процессы электрохимической активации воды в бездиафрагменном активаторе Здрава. Физико-химические характеристики активированной воды зависят от режима активации, объема воды в активаторе, времени активации, химического состава исходной воды и других неконтролируемых параметров. Активированные водные растворы очень неустойчивы и начинают релаксировать спустя 20-60 минут после окончания активации. Релаксация протекает в колебательном режиме и характеризуется резкими изменениями окислительно-восстановительного потенциала. Спустя сутки после активации некоторые типы воды приобретают высокий положительный потенциал (600-850 мВ). Процессы дегидратационной самоорганизации белковых растворов, приготовленных на воде, имеющей тенденцию к высокому ОВП при релаксации протекают с нарушением ракушечных структур, характерных для самоорганизации белка в норме.

Ключевые слова: электрохимическая активация, окислительно-восстановительный потенциал, релаксация, самоорганизация белка.

Таблица 1.

Изменение электрохимических параметров воды природного источника (пос. Волжский, Самарская обл.) при электрохимической активации.

| Объем активированной воды, мл | Исходная вода | | Режим активации | Активированная вода | | ΔрН | ΔОВП, мВ |
|-------------------------------|---------------|---------|-----------------|---------------------|---------|-------|----------|
| | рН | ОВП, мВ | | рН | ОВП, мВ | | |
| 500 | 7,19 | 357 | Сильная | 7,64 | 40 | -0,45 | 317 |
| 500 | 7,40 | 320 | Сильная | 7,36 | -87 | 0,04 | 407 |
| 500 | 7,21 | 329 | Сильная | 7,36 | -53 | -0,15 | 382 |
| 500 | 7,26 | 356 | Сильная | 7,34 | -73 | -0,12 | 425 |
| 500 | 7,01 | 327 | Сильная | 7,25 | -6 | -0,24 | 333 |
| 500 | 7,04 | 294 | Сильная | 7,27 | -202 | -0,23 | 496 |
| 2900 | 7,06 | 331 | Сильная | 7,05 | -534 | 0,01 | 865 |
| 3000 | 7,45 | 305 | Сильная | 7,01 | -283 | 0,44 | 586 |
| 3000 | 7,33 | 298 | Сильная | 7,05 | -260 | 0,28 | 558 |
| 3000 | 7,47 | 291 | Сильная | 6,95 | -353 | 0,52 | 644 |
| 500 | 7,21 | 329 | Слабая | 6,99 | -540 | 0,22 | 869 |
| 500 | 7,26 | 356 | Слабая | 7,09 | -530 | 0,15 | 886 |
| 500 | 7,40 | 320 | Слабая | 7,15 | -540 | 0,25 | 860 |
| 500 | 7,01 | 327 | Слабая | 7,12 | -566 | -0,11 | 893 |
| 500 | 7,04 | 294 | Слабая | 7,11 | -409 | -0,07 | 703 |
| 2500 | - | 335 | Слабая | 7,07 | 6 | - | 329 |
| 3000 | 7,45 | 305 | Слабая | 7,08 | -122 | 0,37 | 427 |
| 3000 | 7,33 | 298 | Слабая | 7,20 | -106 | 0,13 | 404 |

$$\Delta pH = pH_{исх.} - pH_{акт.}; \Delta OVP = OVP_{исх.} - OVP_{акт.}$$

Таблица 2.

Изменения электрохимических параметров различных типов вод при ее электрохимической активации (объем активированной пробы 0,5 л) и релаксации полученной активированной воды.

| Образец | Исходная | | Режим активации | Активированная | | После релаксации | |
|--|----------|---------|-----------------|----------------|---------|------------------|---------|
| | рН | ОВП, мВ | | рН | ОВП, мВ | рН | ОВП, мВ |
| NaHCO ₃ , 0,5 г/л | 8,43 | 249 | Слабая | 9,42 | -477 | 8,94 | 192 |
| Вонагуа | 6,90 | 347 | Слабая | 6,87 | 862 | - | - |
| | 6,90 | 347 | Сильная | 5,17 | 346 | - | - |
| | 6,92 | 335 | Слабая | 6,3 | -9 | 6,95 | 858 |
| Вонагуа+ NaHCO ₃ , 0,3 г/л | 8,22 | 292 | Слабая | 9,30 | -154 | 8,80 | 681 |
| Борская | 8,12 | 260 | Слабая | 9,29 | -415 | 9,01 | 478 |
| | 7,98 | 267 | Слабая | 9,23 | -331 | 8,80 | 505 |
| Водопроводная (Самара), очищенная «Гейзером» | 7,33 | 297 | Слабая | 7,46 | -338 | 8,11 | 192 |
| | 7,45 | 305 | Сильная | 7,51 | -64 | 8,2 | 205 |
| Водопроводная (Чапаевск) | 7,28 | 490 | Слабая | 7,14 | -545 | - | - |
| Вода из святого источника Николая Чудотворца | 8,77 | 240 | Слабая | 8,73 | 287 | - | - |
| | 8,11 | 260 | Слабая | 8,35 | -305 | 8,58 | 197 |
| Вода из природного источника (пос. Волжский) | 7,4 | 320 | Слабая | 7,15 | -540 | 7,95 | 695 |
| | 7,21 | 329 | Сильная | 7,36 | -53 | 8,17 | 214 |

Рисунок 1. Динамика изменения окислительно-восстановительного потенциала воды из природного источника, активированного в электрохимическом активаторе «Здрава» в режиме слабой активации. Объем пробы 0,5 л; время активации 1 час.

Рисунок 2. Образцы высушенных капель растворов куриного белка (1:5), приготовленных а – на природной воде, б - природной электрохимически активированной воде с тенденцией к высокому ОВП при релаксации; увеличение x40.

ОВП,
мВ

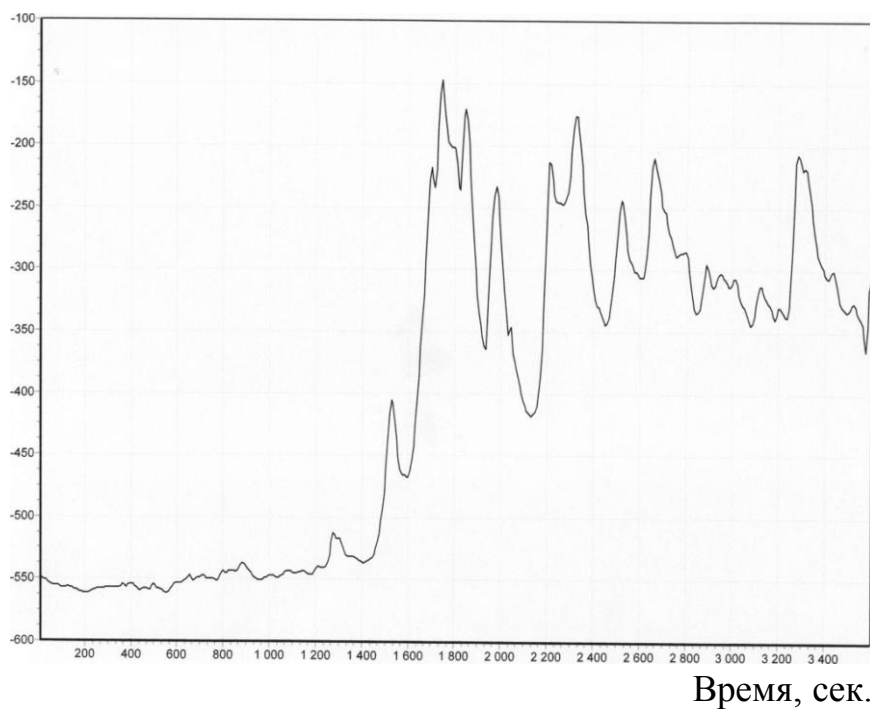
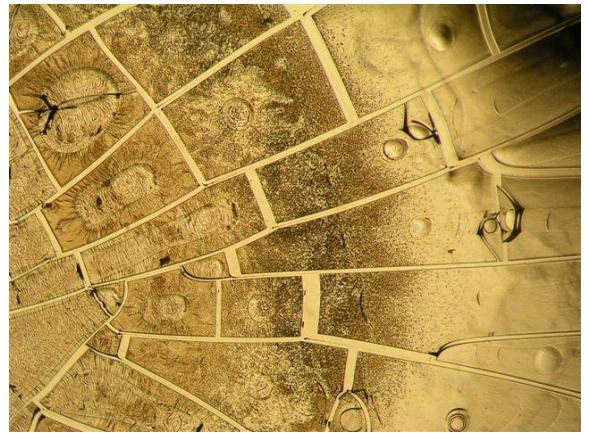


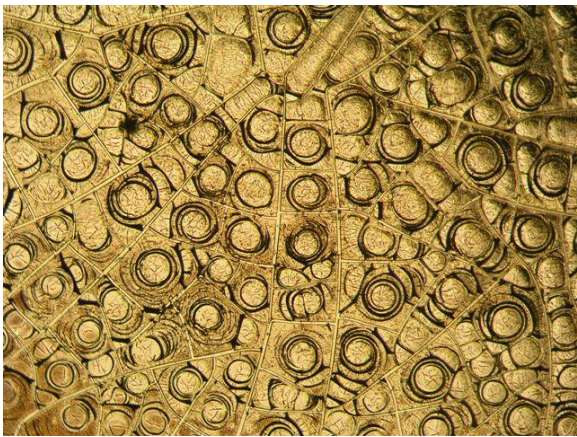
Рисунок 1. Динамика изменения окислительно-восстановительного потенциала воды из природного источника, активированного в электрохимическом активаторе «Здрава» в режиме слабой активации. Объем пробы 0,5 л; время активации 1 час.



а - периферия



б - периферия



а - центр



б - центр

Рисунок 2. Образцы высушенных капилляр растворов куриного белка (1:5), приготовленных а – на природной воде, б - природной электрохимически активированной воде с тенденцией к высокому ОВП при релаксации; увеличение $\times 40$.