

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.80.2.26-31

ВОДА «ЖИВАЯ» И «МЕРТВАЯ». НОВЫЕ ФАКТЫ ОБ АНТИОКСИДАНТНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ЭЛЕКТРОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ**Аронбаев Дмитрий Маркиэлович**

канд. хим. наук, доц. химического факультета
Самаркандского государственного университета,
профессор Российской академии естествознания,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

Аронбаев Сергей Дмитриевич

д-р хим. наук, профессор химического факультета
Самаркандского государственного университета,
академик Российской академии естествознания,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Раимкулова Чарос Ахматовна

ассистент кафедры химии
Самаркандского государственного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Исакова Дилноза Тошевна

ассистент кафедры химии
Самаркандского государственного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Шертаева Азиза Абдувалиевна

магистрант химического факультета
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

WATER "LIVING" AND "DEAD". NEW FACTS ABOUT ANTIOXIDANT AND RELAXATION CHARACTERISTICS OF ELECTROACTIVATED WATER**Dmitry M. Aronbaev**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Faculty of Chemistry,
Samarkand State University, Professor of the Russian Academy of Natural Sciences,
Uzbekistan, Samarkand

Sergey D. Aronbaev

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Faculty of Chemistry,
Samarkand State University, Academician of the Russian Academy
of Natural Sciences,
Uzbekistan, Samarkand

Charos A. Raimkulova

*Assistant of the Department of Chemistry,
Samarkand State Medical Institute,
Uzbekistan, Samarkand*

Dilnoza T. Isakova

*Assistant of the Department of Chemistry,
Samarkand State Medical Institute,
Uzbekistan, Samarkand*

Aziza A. Shertaeva

*Master's student, Faculty of Chemistry,
Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

Методом квадратно-волновой вольтамперометрии изучены аномальные свойства фракций электрохимически активированной воды, получаемых в диафрагменном электролизере. Установлены качественные и количественные характеристики исходных и подвергнутых безреагентной электрохимической активации образцов дистиллированной и питьевой воды. Показано, что католит, независимо от минерализации исходной воды обладает антиоксидантными свойствами, что проявляется в снижении предельного тока первой волны электровосстановления кислорода на платиновом катоде и смещении потенциала в сторону менее отрицательных значений, что практически не наблюдается при добавлении к фоновому раствору анолита. Изучены релаксационные характеристики образцов фракций электрохимически активированной воды. Установлено, что католит релаксирует значительно скорее анолита, и уже на 2-3 сутки практически теряет свои свойства. Так, если анолит с исходным pH 3,01 изменяет это значение менее, чем на 1 ед. pH в течение недели, то католит эти изменения претерпевает уже через 12-14 часов. Потенциометрическое титрование католита анолитом показывает меньшую буферную емкость католита по сравнению с анолитом, что также может свидетельствовать о том, что католит релаксирует более интенсивно, чем анолит.

ABSTRACT

The anomalous properties of fractions of electrochemically activated water obtained in a diaphragm electrolyzer were studied by the method of square-wave voltammetry. The qualitative and quantitative characteristics of the original and subjected to reagent-free electrochemical activation of distilled and drinking water samples have been established. It is shown that the catholyte, regardless of the mineralization of the initial water, has antioxidant properties, which is manifested in a decrease in the limiting current of the first wave of oxygen electroreduction at the platinum cathode and in the potential shift towards less negative values, which is practically not observed when anolyte is added to the background solution. The relaxation characteristics of samples of fractions of electrochemically activated water have been studied. It was found that the catholyte relaxes much more likely than the anolyte, and already for 2-3 days practically loses its properties. So, if anolyte with an initial pH of 3.01 changes this value by less than 1 pH unit during a week, then the catholyte undergoes these changes after 12-14 hours. Potentiometric titration of catholyte with anolyte shows a lower buffer capacity of catholyte compared to anolyte, which may also indicate that the catholyte relaxes more intensively than anolyte.

Ключевые слова: электрохимически активированная вода, католит, анолит, антиоксидантная активность, вольтамперометрическое определение, релаксационные характеристики.

Keywords: electrochemically activated water, catholyte, anolyte, antioxidant activity, voltammetric determination, relaxation characteristics.

Введение

С момента обнаружения В.М. Бахиром с сотрудниками аномальных, но удивительных свойств электрохимически активированной воды (ЭХА) прошло немало времени, однако природа этих явлений до конца не выяснена. Несмотря на это практическое использование этого феномена в различных областях науки, техники и быту позволило произвести переоценку концепции обеспечения экологической безопасности ряда технологических процессов, предусматривающих применение жидких сред, что послужило предпосылкой создания целого ряда инновационных технологий [1, 2].

Благоприятное влияние катодной фракции ЭХА-воды на живые организмы, в то время как анодная фракция подавляет микрофлору и угнетает функциональную активность отмечают также медики и физиологи [3,4]. С тех пор за фракциями ЭХА воды закрепилось в народе название, как вода “живая” – т. е., католит и “мертвая” – анолит.

В литературе, как в научной, так и популярной приводятся сведения об удивительных свойствах «живой» и «мертвой» воды [5-7]. Причем каждый раз с обнаружением еще одного из свойств воды вызывает ажиотаж, как в научной среде, так и среди населения. Однако, причина такого различного поведения фракций ЭХА-воды до сих пор не получило своего научного объяснения.

В самом деле, при изучении свойств «живой» и «мертвой» воды в качестве измеряемых параметров используют рН и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) разных фракций ЭХА-воды [8-10]. Однако, как правило, эти параметры носят качественный характер. Оценка, особенно, биологического воздействия электроактивированной воды, вообще выражается баллами: «хорошо» и «плохо». При этом остаются малоизученными релаксационные и антиоксидантные свойства таких объектов. А ведь именно эти параметры могли бы стать, на наш взгляд, критерием оценки качества электроактивированной воды [11-14].

Настоящее исследование построено на выдвинутой гипотезе: качественные свойства электроактивированной воды являются выражением ее антиоксидантных свойств. В доступной литературе и Интернет нами не найдено ответа, который мог бы подтвердить или опровергнуть это предположение

Экспериментальная часть

ЭХА-воду получали в диафрагменном электролизере «Эсперо-1», с полезным объемом 1,5 л с графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали. Соотношение видимой поверхности катода к аноду ~ 10:1. Электролитом служила дистиллированная вода, полученная в стеклянном дистилляторе и вода из водопроводной сети г. Самарканда с общей минерализацией $0,45 \pm 0,17$ г/дм³. Время электролиза контролировали с использованием электронного таймера.

Определяли рН, ОВП, плотность, вязкость и антиоксидантную активность растворов. Измерения рН проводили с использованием рН-датчика РН-01 (Реп-тип РН Meter). Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) определяли с помощью ОРР-тестер 169В. Антиоксидантную активность образцов воды оценивали методом катодной вольтамперометрии по первой волне электровосстановления растворенного кислорода в 3-х электродной ячейке с платиновым рабочем электродом на фоне 0,05М фосфатного буфера с рН 6,86. В качестве вспомогательного и сравнительного электродов служили угольно-графитовый и хлоридсеребряный электроды, соответственно, подключенные к компьютеризированному универсальному полярографу ПУ-1 [15].

Также использовали кислородомер «TLENOMIERZ – N5221» (фирма MERAELWA, Польша) с электродом Кларка и кондуктометр N5721 той же фирмы.

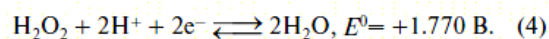
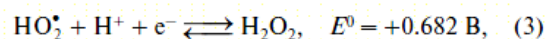
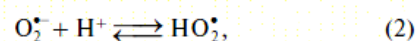
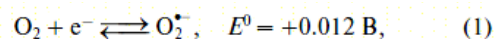
Плотность исходной воды и ее электрохимических фракций определяли пикнометрическим методом. Динамическую вязкость – с использованием стеклянного вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0,86 мм.

Результаты и их обсуждение

При электрохимической активации слабоминерализованной воды в диафрагменном электролизере получают две фракции: католит и анолит. Католит сразу же после приготовления представляет собой воду с оседающим хлопьевидным осадком. При этом, чем выше общая минерализация воды, тем больше осадка. Наиболее важным параметром воды, с точки зрения современной биологии и медицины, является величина ее отрицательного ОВП [16-18]. ОВП, очевидно, связан со способностью ЭХА-воды проявлять антиоксидантную активность.

Учитывая механизмы электроактивации воды, нами было сделано предположение о правомочности применения вольтамперометрических методов для измерения АОА по способности антиоксидантов влиять на процесс катодного электровосстановления кислорода в электрохимической системе [19].

Реакция электровосстановления кислорода на электроде идет в несколько стадий с генерацией на поверхности электрода активных форм кислорода:



Для определения активности антиоксидантов было предложено использовать первую волну электровосстановления O_2 , соответствующую стадиям (1)–(3), когда на поверхности индикаторного электрода образуются активные кислородные радикалы и перекись водорода как конечный продукт [20].

Вольтамперометрический метод определения антиоксидантной активности веществ основан на сравнении аналитического сигнала, возникающего в результате деполаризации рабочего электрода в растворе электролита (0,05М фосфатный буфер, рН = 6,86) до и после введения в него вещества антиоксиданта.

Таким образом, при наличии у фракций ЭХА воды антиоксидантной активности, мы должны наблюдать уменьшение предельного тока деполаризации рабочего электрода и дальнейшее его изменение при кинетических наблюдениях.

На рисунке 1 представлены вольтамперные кривые, полученные на платиновом индикаторном электроде на фоне 0,05 М фосфатного буфера, рН 6,86.

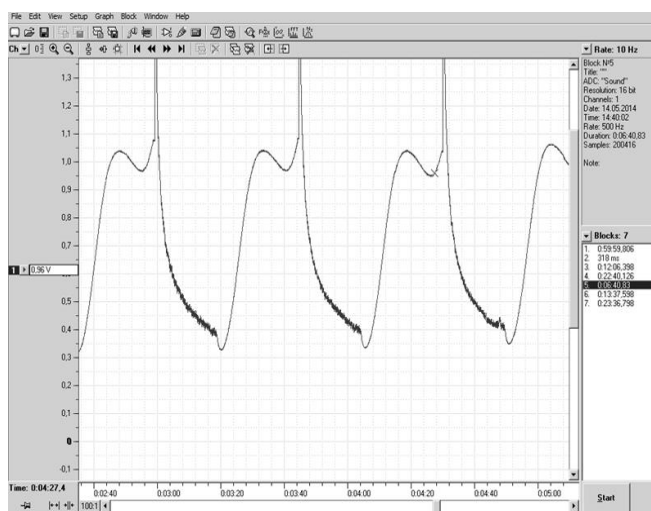


Рисунок 1. Поляризационные кривые первой волны электровосстановления кислорода на Pt-электроде в 0,05 М фосфатном буфере, pH 6,86. (Отображено на мониторе ПК, работающего в режиме PowerGharf 2.0)

Аналогичные вольтамперные кривые снимали после введения в электролит аликвоты католита и анолита.

На рисунке 2 представлены поляризационные вольт-амперные кривые первой волны восстановления кислорода в фоновом электролите и с добавлением аликвоты католита и анолита.

Как следует из этого рисунка, появление первой волны восстановления кислорода в фосфатном электролите наблюдается при -400 ± 15 мВ. При добавлении аликвоты 2 мл католита наблюдается снижение аналитического сигнала и сдвиг потенциала первой волны восстановления кислорода в сторону менее отрицательных потенциалов. При этом наблюдается уменьшение предельного тока в сканируемом диапазоне потенциалов. Проведение аналогичного эксперимента с анолитом подобных эффектов не показало.

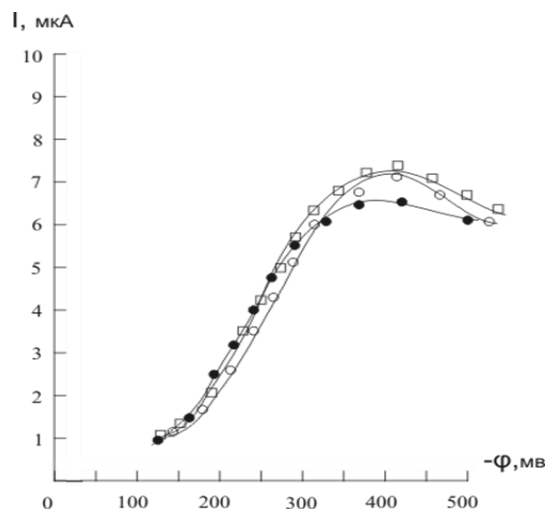


Рисунок 2. Поляризационные вольт-амперные кривые первой волны восстановления кислорода в – □ фоновом электролите и с добавлением аликвоты - ● католита и - ○ анолита

Таким образом, на основании полученных данных по изучению электрохимического процесса восстановления кислорода в слабопротонированных растворах в присутствии фракций электрохимически активированной воды, можно заключить: католит обладает выраженными антиоксидантными свойствами, а факт сдвига потенциала восстановления в положительную область, свидетельствует о том, что катодная фракция ЭХА воды обладает свойствами, характерными для второй группы классических антиоксидантов [19].

В таблице 1 приведены количественные параметры окислительно-восстановительных характеристик ЭХА дистиллированной воды.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические показатели образцов исходной и фракций ЭХА дистиллированной воды

Показатель при 20°C	Исходная вода	Католит	Анолит
pH	5,58±0,03	6,22±0,07	3,56±0,04
ОВП, мВ	+292±4	-248±6	+235±3
Удельная электропроводность, мСименс/см	0,50±0,05	1,0±0,05	11,0±0,06
Величина предельного тока ЭВ O ₂ в фосфатном буфере pH6,86 на Pt-электроде при добавлении аликвоты (2 мл) фракции ЭХА воды, мкА	7,00±0,04	6,38±0,03	7,02±0,04
Потенциал 1-ой волны ЭВ O ₂ , мВ	-412±15	-386±21	-418±12

Аналогичным испытания была подвергнута вода из водопроводной сети г. Самарканда, общая минерализация которой составляла $0,45 \pm 0,17$ г/л.

Проведенные исследования [21] показали: при 20 минутной электрохимической активации были получены фракции анолита с pH 3,01 и католита с pH 10,36 с ОВП + 1045 мВ и -815 мВ, соответственно.

Такие изменения параметров по сравнению с дистиллированной водой объясняются усилением процесса электролиза, сопровождающего активацию при наличии ионов растворенных солей, и в первую очередь, ионов натрия, кальция, магния, хлора, сульфатов и бикарбонатов, присутствующих в образцах питьевой воды. В таблице 2 приведены начальные показатели для исходной и фракций ЭХА-воды.

Таблица 2.

Показатели электрохимически активированной питьевой воды из водопроводной сети г. Самарканда

Показатель при 20°C	Исходная вода	Католит	Анолит
pH	7,32±0,05	10,36±0,06	3,01±0,04
ОВП, мВ	+227±11	-815±62	+1045±37
Относит. АОА	0,21±0,06	1,68±0,21	0,15±0,06

Как следует из параметров, приведенных в таблице 2, и этом случае католит обладает антиоксидантной активностью, превышающей АОА активность 1% раствора аскорбиновой кислоты.

Известно, что электроактивированная жидкость с измененными свойствами переходит в метастабильное состояние и способна изменить свойства других жидкостей и твердых веществ. Кроме того,

для каждой жидкой среды, подвергнутой электрохимической активации, имеется свой максимально предельный уровень окислительно-восстановительных параметров [10]. Эти параметры с течением времени релаксируют, то есть изменяют свои значения до величин, свойственных исходной питьевой воде.

На рисунках 3 и 4 приведены зависимости изменения pH, ОВП и относительной антиоксидантной активности католита и анолита от времени.

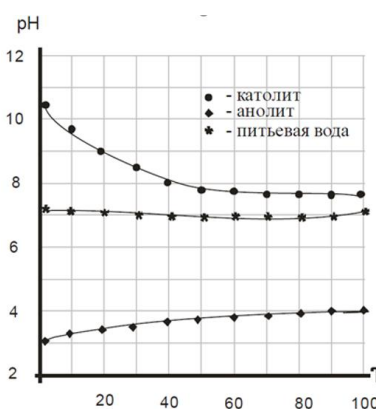


Рисунок 3 Релаксационные изменения pH фракций ЭХА - воды

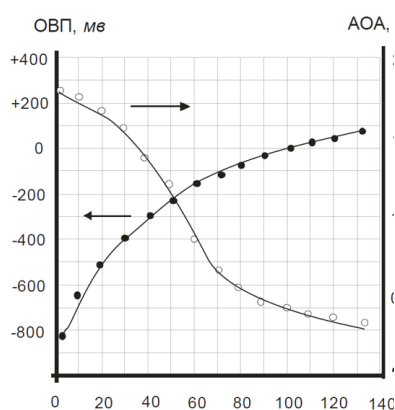


Рисунок 4 Релаксационные изменения ОВП и относительной АОА католита

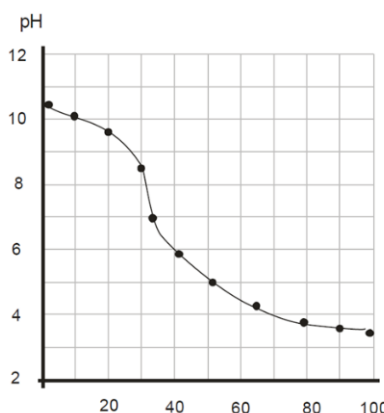


Рисунок 5. Кривая потенциометрического титрования католита анолитом

Как видно из приведенных зависимостей, католит релаксирует значительно скорее анолита, и уже на 2-3 суток практически теряет свои свойства. Так, если анолит с исходным pH 3,01 изменяет это значение менее, чем на 1 ед.pH в течение недели, то католит эти изменения претерпевает уже через 12-14 часов (рис.3).

Антиоксидантная активность свежеприготовленного католита превышает таковую для 1% раствора аскорбиновой кислоты в 1,68 раза, хорошо коррелирует со скоростью релаксационных изменений ОВП. Наиболее значительные изменения ОВП и относительной антиоксидантной активности католита также наблюдаются в течение первых трех суток (рис.4).

Потенциометрическое титрование (рис.5) католита анолитом показало меньшую буферную емкость католита по сравнению с анолитом. На титрование 50 мл католита было затрачено 32,5 мл анолита. Это также свидетельствует о том, что католит релаксирует более интенсивно, чем анолит.

Выводы

Анализ полученных результатов исследования показывает следующее:

1. При электрохимической активации воды происходит изменение таких параметров исходной воды, как pH, величина окислительно-восстановительного потенциала, плотность и динамическая вязкость. Вязкость католита выше вязкости анолита и исходной воды.

2. Католит, получаемый в диафрагменном электролизере, обладает выраженными антиоксидантными свойствами.

3. Католит релаксирует быстрее анолита. При этом значения ОВП и относительной антиоксидантной активности восстанавливают свои исходные параметры уже через 3 суток.

4. Потенциометрическим титрованием исходных фракций католита анолитом установлено, что католит обладает меньшей буферной емкостью.

Список литературы:

1. Бахир В.М. Электрохимическая активация - новая техника, новые технологии. Об электрохимической активации и воде «живой» и «мертвой». Вып.1. - Москва. ВНИИИМТ, 1990 - 230 с.
2. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды: - М.: ВНИИИМТ, 1999. - 244 с.
3. Алёхин С.А., Байбеков И.М. «Живая» вода — мифы и реальность (теория и практика применения электроактивированных водных растворов в медицинской практике. –Ташкент, 1998.
4. Прилуцкий В.И., Бахир В.И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. - М: ВНИИИМТ, 1997. - 228 с.
5. Левченко Ю.А. Влияние электроактивированных водных растворов натрия хлорида на водно-солевой обмен организма // Автореф. дисс.... кандидата медицинских наук. - Курск, 2008. - 24 с
6. Hanaoka K. Antioxidant effects of reduced water produced by electrolysis of sodium chloride solutions // Journal of Applied Electrochemistry.- 2001. -№ 31. -P. 1307–1313.
7. Ашбах Д.С. Живая вода против свободных радикалов и старения. - СПб.: Изд-во Питер, 2009. - 256 с.
8. Пискарев И.М., Аристова Н.А., Туголуков С.Н. Приготовление питьевой воды с отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом путём насыщения её водородом // Электронный журнал «МИС-РТ»-2008. Сборник № 46-2.<http://ikar.udm.ru/sb46-2.htm>.
9. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере //Биофизика. - 2004; т. 49 (1) . – С. 22-31.
10. Борисенко А.А., Шаманаева Е.А. Исследование изменения рН и ОВП среды посредством смешения кислой и щелочной фракций электроактивированной воды // Вестник СевКавГТУ, Серия «Продовольствие». - 2004. - №1 (7). – С.107-110.
11. Барабой В.А., Брехман И.И., Голожин В.Г. Перекисное окисление и стресс. - М.: Наука; 2004. 148 с.
12. Бобырев В.Н., Почеряева В.Ф., Стародубцев С.Г. Специфичность систем антиоксидантной защиты органов и тканей – основа дифференцированной фармакотерапии антиоксидантами // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2005. – т. 57(1). – С. 78-86.
13. Владимиров Ю.А., Азизова О.А., Деев А.И. Свободные радикалы в живых системах // Итоги науки и техники. - 2000. - Т. 29. - С. 151-167.
14. Тарусов Б.Н., Козлов Ю.П., Кольс О.Р., Лимаренко И.М. Свободно-радикальные процессы в биологических системах. Труды МОИП. Т.16. – М.: Наука, 1966. - С.218.
15. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М., Насыров Р.Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 // Научный вестник Самаркандского Государственного Университета.–2009.– т.53(1).– С. 47-50.
16. Кирпичников П.А., Бахир В.М., Гамер П.У., Добренъков Г.А., Ликумович А.Г., Фридман Б.С., Агаджанян С.И. О природе электрохимической активации сред //Доклады АН СССР. – 1986. – т.286 (3) . – С.663-666.
17. Lotts T.M. Redox Shock. Water quality association // 20 Annual convention and exhibition. March. 1994. Phoenix. Arisona. - P.20.
18. Разработка теоретических основ и практического применения вольтамперометрического способа определения суммарной антиоксидантной активности природных и синтетических биопрепаратов // Отчет о научно-исследовательской работе. Под ред. Д.М. Аронбаева. Грант ККНТ при КМПУз. № Гос.регрстр. Ф6-02. - Самарканд: СамГУ; 2013. - 60 с.
19. Короткова Е.И. Вольтамперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов в объектах искусственного и природного происхождения //Дисс....докт.хим.наук. Томск, ТПУ, 2009. – 368 с.
20. Короткова Е.И. Карбаинов Ю.А. Вольтамперометрический способ определения суммарной активности антиоксидантов // Патент РФ 2224997, G01N33/00. Опубл.27.02.2004.
21. Аронбаев Д.М., Мусаева С.А., Эргашев И.М., Васина С.М., Аронбаев С.Д., Тен В.А. Исследование релаксационных и антиоксидантных характеристик электрохимически активированной воды // Всероссийский журнал научных публикаций. – 2013. – Вып. 20(5). – С. 2-4.