

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH) и ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ОВП) ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. АНОМАЛЬНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ pH и ОВП ВОДНЫХ СРЕД ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.

Ионы водорода (H^+) возникают в результате диссоциации молекул H_2O . При этом образуется также гидроксил (OH^-). Соответственно, концентрация гидроксидов выражается отрицательным десятичным логарифмом (pOH) концентрации в размерности моль на литр. В водном растворе при нормальных условиях произведение концентраций $[H^+] \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ – константа диссоциации воды. В логарифмическом представлении $pOH = 14 - pH$.

В идеально чистой дистиллированной воде концентрации ионов водорода и гидроксидов уравниваются друг друга. В этом случае $pH = 7$, что соответствует нейтральному значению показателя. При понижении концентрации в воде ионов водорода $pH > 7$, что соответствует щелочной реакции. В кислой воде концентрация ионов водорода повышена и $pH < 7$. Отклонения pH воды от нейтральных значений происходит при растворении в воде различных химических веществ (щелочей или кислот), что нарушает баланс концентраций ионов водорода и гидроксидов.

Кислотность или щелочность воды характеризует *количественное содержание* в воде соответствующих реагентов, в то время как pH отражает интенсивность кислотных или щелочных свойств.

При крайнем закислении водного раствора $pH = (-1)$, что соответствует концентрации $[H^+] = 10^1$ моль/л. Возможны показатели $pH = 15$ ($[H^+] = 10^{-15}$ моль/л и $[OH^-] = 10^1$ моль/л).

Значения pH питьевой воды, в соответствие с нормативными требованиями, могут находиться в диапазоне 6 – 8 ед. pH (в виде исключения допускается $pH = 9$).

Реже при оценке качества воды учитываются значения *окислительно-восстановительного потенциала* (ОВП). Этот показатель для питьевой воды не нормирован.

Понятие «*электрический потенциал*» в классической электродинамике означает работу переноса единичного положительного заряда из одной точки электрического поля в другую

точку. В справочной литературе это положение иллюстрируется следующим образом.

«Имеем бесконечное равномерное электрическое поле. В точке «М» помещен заряд $q+$. Предоставленный самому себе заряд $q+$ под действием электрических сил поля будет перемещаться в направлении поля на бесконечно большое расстояние. На это перемещение заряда затрачивается энергия электрического поля.

Потенциал данной точки поля - это работа, которую затрачивает электрическое поле, когда оно перемещает положительную единицу заряда из данной точки поля в бесконечно удаленную точку. Для перемещения заряда $q+$ из бесконечно удаленной точки снова в точку «М», внешние силы должны произвести работу A , идущую на преодоление электрических сил поля. Для потенциала ϕ точки M получим выражение:

$$\phi = A/q = (1 \text{ Джоулей}/1\text{Кулон}) = 1 \text{ Вольт (В)} \quad (1.4)$$

При окислительно-восстановительных реакциях электрон перемещается от химического соединения, которое при этом окисляется (*электрондонорное соединение*) к другому химическому соединению, которое способно принять электрон и при этом восстанавливается (*электронакцепторное соединение*). На преодоление электроном пути от донора к акцептору затрачивается энергия, которая, в частности, выражается в тепловом эквиваленте или в размерности эргов или электронВольт (эВ). Связь между физическими величинами, характеризующими электрический ток, выглядит следующим образом:

1 Вольт (В) - электрическое напряжение на концах проводника, необходимое для выделения в нём тепла мощностью в один 1 Ватт (Вт) при силе протекающего через проводник постоянного тока в один Ампер (Кл/с). - Или разность потенциалов между двумя точками электростатического поля, при прохождении которой над зарядом величиной 1 Кулон (Кл) совершается работа величиной 1 Джоуль (Дж). Вольт – единица электродвижущей силы (ЭДС);

1 Ватт(Вт) - мощность, при которой за 1 секунду времени (с.) совершается работа в 1 Дж ;

1 Джоуль = 10⁷ эрг = 0,2388 кал = 6,24151×10¹⁸ эВ;

1 Кулон эквивалентен заряду 6,24151×10¹⁸ электронов;

1 электронВольт (эВ) = 1,602 176 565(35)·10⁻¹⁹ Дж;

1 эВ – энергия, которую приобретает электрон при прохождении разности потенциала 1 В. (1 эВ = e×1В ≈ [1,6×10⁻¹⁹ Дж]×1 В).

Из перечисленных определений физических величин следует, что электрический или электрохимический потенциал, выраженный в

Вольтах или миллиВольтах (мВ), эквивалентен количеству тепловой энергии, выделяющейся, как известно, при постоянном токе в виде инфракрасных квантов (нагревание – закон Джоуля-Ленца). При этом также возникает постоянное магнитное поле. Гипотетически можно предположить, что при униполярной обработке водных сред на электродах в результате резкого торможения или ускорения электронов возможно слабое коротковолновое излучение («мягкий рентген»?).

Если заряд, равный 1 Кл, из бесконечно удаленной точки перемещается в точку поля, потенциал которой равен 1 В, то при этом совершается работа в 1 Дж. Если же в точку поля с потенциалом 10В из бесконечно удаленной точки перемещается 15 Кл электричества, то совершается работа $10 \times 15 = 150$ Дж.

Математически это выражается формулой:

$$A = (q\phi) \text{ Дж} \quad (2.4)$$

Чтобы переместить 10 Кл электричества из точки «1» с потенциалом 20 в точку «2» с потенциалом 15 В, поле должно совершить работу:

$$A = q(\phi_1 - \phi_2) \text{ Дж} \quad (3.4)$$

В данном случае $A = (10\text{Кл}) \times (20 - 15)\text{В} = 150$ Дж

По аналогии с формулой 1.4.: $(\phi_1 - \phi_2) = A/q$ (работа, затраченная на перенос заряда из одной точки в другую при данной разности потенциалов в этих точках).

$$A = 10 \cdot (20 - 15) = 50 \text{ джоулей,}$$

Согласно принципу относительности перенос электрона равносителен удалению от него (или удаление его) от соответствующего положительно заряженного электронного акцептора. Потенциал

ионизации атома водорода (H) означает, что для перенесения его единственного электрона в бесконечность (относительно протона) должна быть затрачена энергия, эквивалентная $21,60 \times 10^{-19}$ Дж или 13,5 эВ.

При возвращении электрона на свою орбиталь в этом случае выделяется эквивалентное количество энергии, характеризующее «электронное сродство» акцептора. [1]. На шкале ионизационных потенциалов для субстратов живого организма относительно бесконечности ионизационный потенциал воды (I_{H_2O}) обладает наибольшим значением 13,2 эВ для реакции $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$ (начальная реакция в процессе радиолиза воды). Если рассматривать воду, как наиболее инертный биологический субстрат, и принять ее характеристику за начало отсчета, то получим шкалу, на которой биологические субстраты распределяются в порядке убывания ионизационных потенциалов, что означает уменьшение энергии, необходимой для отрыва электронов с орбиталей в составе этих соединений.

Энергия отрыва электрона (I), отражающая способность химической системы окисляться, рассчитывается по формуле:

$$(I) = E_0 + 3,8 \text{ эВ} \quad (4.4)$$

Где E_0 – стандартный ОВП системы.

Средний ионизационный потенциал атомов вещества среды, через которую проходит активная частица. $= 13.5 \text{ эВ} \times Z'$, где Z' - заряд ядер вещества среды. То есть потенциал ионизации химических элементов возрастает пропорционально их молекулярной массе. Но во внутренней среде организма потенциал ионизации органических молекул (и большинства органических соединений вне организма) измеряется сотыми долями эВ. [2]. В результате процессы приспособления и адаптации живых организмов к внешней среде

протекают в узком энергетическом диапазоне значений ионизационных потенциалов биохимических систем от 11,5 эВ до 12,56 эВ. (в среднем ≈ 12 эВ) [1]. В биологических системах электроны имеют минимальные значения энергии, и соответственно легко сходят с орбиталей, поскольку в живой материи они так или иначе связаны с кислородом в молекуле воды. По этой причине ионизационный потенциал воды в живом организме можно принять за исходный и от него вести отсчет биологической энергии. [1]. Это и есть шкала биопотенциалов. Разность биопотенциалов (или ОВП) во внутренней среде организма отражает характер ответа организма на внешнее воздействие, в то время как «перемещение» электричества по организму является следствием действия этих факторов.

Для биологических объектов (белковые молекулярные комплексы) характеризуются очень высокой подвижностью носителей электрических зарядов. В системе водородных связей водно-белкового раствора электрон может мигрировать по всему белковому комплексу, что делает живую ткань уязвимой к окислительному повреждению, а с другой стороны обеспечивает ее высокую электропроводность. [3].

При проведении окислительно-восстановительных реакций между парами веществ, одни из которых являются *донорами* электронов или *восстановителями*, а другие вещества выполняют роль *акцепторов* или *окислителей* (именуемые редокс-парами или окислительно-восстановительными парами), совершается перенос определенного числа электронов ($n = n_e$) и затрачивается энергия E . Соответственно потенциал (ϕ) при переносе одного электрона определяется формулой:

$$(\phi) = E/n, \text{ В} \quad (5.4)$$

где (ϕ) – ОВП данной редокс-пары, отнесенный к числу электронных переносов;

Е – энергия, освобождающаяся при переходе электрона на свободную орбиталь восстанавливаемого акцепторного соединения, эВ.

Свободная энергия окислительно-восстановительной системы (ΔG) определяется формулой Гиббса:

$$(\Delta G) = nF(\Delta\phi) \text{ кДж/моль} \quad (6.4)$$

где: n – количество переносимых электронов;

F – число Фарадея (96485 Кл/моль ~ количества электричества, необходимого для электрохимического разложения одного моля вещества, например 18 мл воды);

($\Delta\phi$) – разность потенциалов, необходимая для переноса электронов от электрондонорного соединения (восстановитель) к электронакцепторному соединению (окислитель).

Потенциал ϕ имеет сходную физическую природу с униполярным электрохимическим воздействием. Он возникает на границе «индифферентный электрод – раствор», функционально связан с активностью электронов в растворе и соответственно является количественной мерой окислительно-восстановительных (редокс) свойств раствора (В.М.Бахир [4]). Следовательно, $\phi \cong \text{ОВП}$.

По определению Г.В.Сумарокова (5) в живых системах (in vivo) в тканевых жидкостях существует стандартный ОВП ($\phi_{\text{ст}}$), который отражает *соотношение суммарных концентраций окисленных и восстановленных форм и «служит мерой тенденции системы становиться окисленной или восстановленной»*. Иными словами стационарный ОВП (ОВП_{ст}) отражает электронакцепторные или электрондонорные свойства тестируемой живой системы.

При измерении ОВП в водный раствор погружают электрод, изготовленный из химически инертного по отношению к раствору металла (например, платины), обладающий электронной

проводимостью. При этом раствор также обладает электронной проводимостью в большей или меньшей степени. При этом возникает контакт между двумя фазами («металл – раствор»), между которыми осуществляется равновесный электронный обмен ($e \leftrightarrow e$), то есть электрон становится общей частицей контактирующих фаз. Условие электронного равновесия для границы «электрод-раствор» определяется равенством электрохимических потенциалов электрода и раствора. Значение ϕ тем больше, чем выше окислительная способность системы, то есть чем меньше активность электронов в растворе. В качестве стандартной системы в редоксметрии выбрана редокс-система «ионы водорода – водород ($H^+ \div /H_2$) – она же нормальный водородный электрод сравнения (НВЭ).

В электрохимии стандартный электродный потенциал является мерой индивидуального потенциала обратимого электрода (в равновесии) в стандартном состоянии, которое осуществляется в растворах при эффективной концентрации в 1 моль/л. На рисунке 1.4. представлена принципиальная схема нормального водородного электрода. На поверхности платины обратимо протекает реакция: $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$, то есть, происходит либо восстановление водорода, либо его окисление. Это зависит от потенциала реакции, протекающей на измерительном электроде.

В полости электрода заливают 1Н соляную (иногда серную) кислоту. Сифон погружают в резервуар с электролитом (раствор KCl). Через патрубок подается газообразный водород, который вступает в контакт с платиновым электродом. Измерительный электрод аналогичной конструкции также снабжен сифоном, погруженным в резервуар с электролитом. Поддув водорода в измерительном электроде отсутствует. Его электродный потенциал полностью зависит от обмена электронами платины и тестируемого раствора. Показания

милливольтметра, встроенного в шунт, соединяющий измерительный электрод и электрод сравнения, отражают разность электродных потенциалов, которая выражается с помощью формулы Нернста:

$$\varphi_{ст} = \varphi_0 + \{2,303RT \times \lg([Ox]/[Red])\} / nF \quad 7.4.$$

Где φ_0 – стандартный ОВП редокс-пары в тестируемом растворе при рН = 7 относительно НВЭ при нормальных условиях;

R – газовая постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура, °K;

n – число переносимых электронов;

F – число Фарадея.

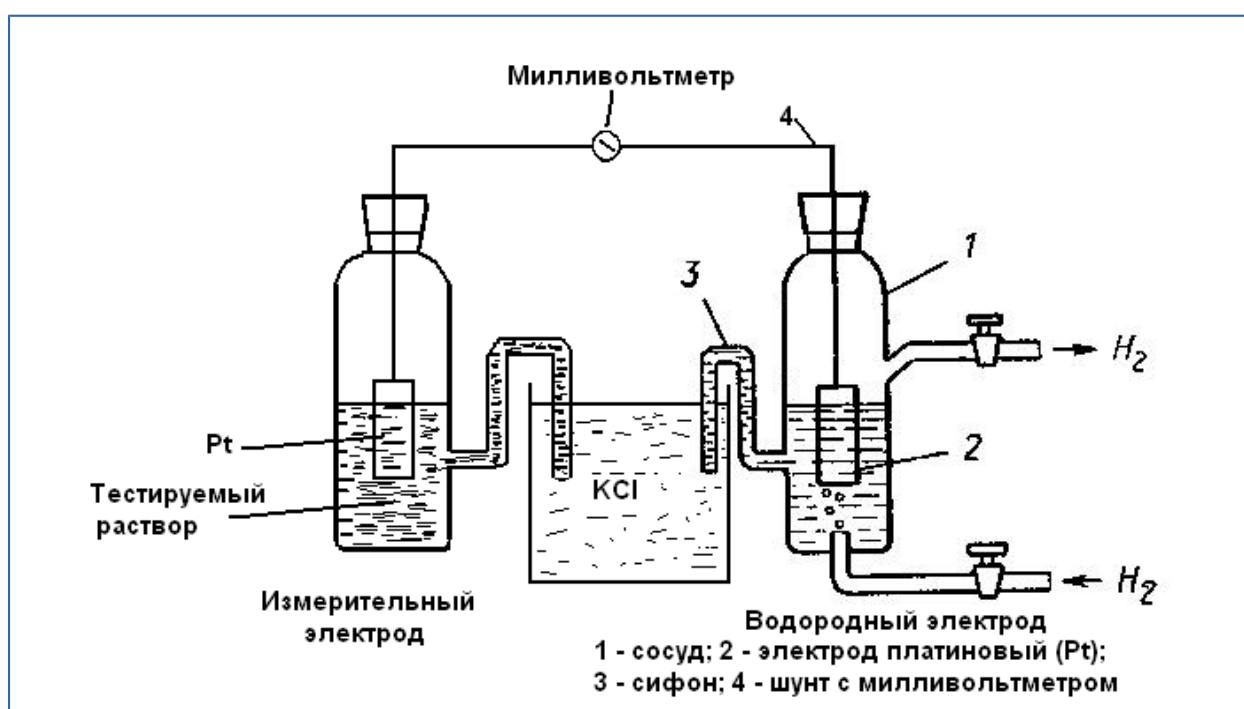


Рис. 1.4. Схема конструкции нормального водородного электрода. Тестирование водного раствора

Значения ОВП, измеренные по способу, показанному на рисунке 1.4, оцениваются по шкале НВЭ. Потенциал водородного электрода при указанных условиях принимается за 0 мВ НВЭ. Связь $\varphi_{ст}$ и рН воды в условиях ее термодинамической устойчивости выражается классическим уравнением Нернста, имеющего для данного случая следующий вид:

$$\varphi_{ст(НВЭ)} = (-59 \times \text{pH}) \text{ мВ} \quad 8.4.$$

Однако, по причинам, связанным с различным солевым и газовым составом образцов слабоминерализованной воды, присутствием примесей и внешними воздействиями на воду, значения $\varphi_{ст}$ варьируют в широком диапазоне. Выражение 8.4 определяет значение потенциала ($\varphi_{ст} \cong$ ОВП) относительно потенциала газообразного водорода (H_2). При концентрации кислоты 1Н показатель рН среды в корпусе водородного электрода равен 0 мВ. Если рН тестируемого раствора также равно 0, значение $\varphi_{ст}$ или ОВП также равно 0 мВ. При нейтрализации рН тестируемого раствора до 7 ед. рН значение ОВП образца = $(-59) \times 7 = (-413)$ мВ НВЭ, *если на тестируемый образец жидкости не оказано дополнительного воздействия*. При насыщении тестируемой воды кислородом при заданном значении рН показатель ОВП отличается от расчетного по формуле 7.4 на величину потенциала электрохимического разложения воды (+1227 мВ).

Термодинамический расчет показывает, что восстановление газообразного водорода до воды в смеси водорода и кислорода, протекающий со взрывом, характеризуется потенциалом 1227 мВ. Поэтому по шкале НВЭ верхняя граница термодинамической стабильности раствора соответствует выражению:

$$\varphi_{ст(НВЭ)} = (-59 \times \text{рН}) + 1227 \text{ мВ} \quad 9.4.$$

В этом случае в обычной воде при рН= 7 показатель ОВП = $(-413) + 1227 = (+814)$ мВ НВЭ. Это верхняя граница термодинамической устойчивости воды при данном значении рН. Аналогичным образом рассчитываются границы термодинамической устойчивости воды и водных растворов при переменных значениях рН.

При измерении ОВП хлор-серебряным электродом (ХСЭ) или каломельным электродом (КЭ) в потенциалом выше НВЭ пересчет производится по формулам:

$$\begin{cases} \text{ОВП мВ ХСЭ} = \text{ОВП мВ НВЭ} + 201 \pm 3 \\ \text{ОВП мВ НВЭ} = \text{ОВП мВ ХСЭ} - 201 \pm 3 \end{cases} \quad 10.4$$

Показатели ОВП по шкале НВЭ ниже значений ОВП по шкале ХСЭ приблизительно на 200 мВ при прочих равных. Отношение $\Delta(\text{ОВП})/\Delta\text{pH} = (-59)\text{мВ}/(1 \text{ ед. pH})$ сохраняется во всех случаях.

При погружении в воду электрода из неустойчивого металла его катионы начинают переходить в жидкость. Благодаря наличию электрического заряда у катиона на поверхности металла остается равный по величине, но противоположный по знаку заряд в виде избыточных электронов, то есть поверхность металла становится отрицательно заряженной и начинает притягивать положительно заряженные ионы металла, которые уже перешли в раствор. Таким образом, катионы не могут свободно перемещаться в объем раствора. Поэтому на границе металла с раствором возникает двойной электрический слой (ДЭС), который можно представить себе в виде плоского конденсатора, отрицательная обкладка которого – это поверхность металла, а положительная – соприкасающийся с ним слой растворенных ионов. Уже после растворения очень небольшого числа ионов заряд двойного слоя настолько возрастает, что дальнейшее растворение металла прекращается. При погружении в воду электрода, сделанного из устойчивого металла (платина, золото) образование ДЭС происходит благодаря тому, что в электрохимическом ряду активности эти металлы занимают крайне правые позиции и являются электронакцепторными. В этом случае электроны из раствора начинают переходить в вещество электрода, и на поверхности электрода накапливается отрицательный заряд, по отношению к которому возникает слой ориентированных катионов раствора. Переходный процесс завершается установлением электронного равновесия в системе «раствор-электрод». При этом

находящиеся в двойном слое ионы удерживаются от разряда благодаря взаимодействию с растворителем.

Толщина ДЭС во всех случаях составляет величину порядка 1 \AA или ($10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$). При электролизе прохождение через такой слой тока напряжением 10^0 В удельная напряженность электрического поля в ДЭС у поверхности электрода составляет $(10^0 \text{ В}) : (10^{-8} \text{ см}) \sim 10^8 \div 10^9 \text{ В/см}$. *Это открытие принадлежит ученику А.Г.Столетова Андрею Робертовичу Колли: дисс. «О поляризации в электролитах». Казанский Университет. 1878 г.*

Таким образом, при униполярной электрохимической обработке физико-химическое преобразование воды выражено тем более интенсивно, чем большее количество микрообъемов воды соприкоснулось с фактором сверхвысокого напряжения электрического поля в ДЭС у поверхности электрода. [6]. При протекании воды по узким щелевым камерам модулей ПЭМ каждая микроскопическая порция воды оказывается в непосредственной близости по отношению к ДЭС. Поляризованные диполи H_2O притягиваются положительным или отрицательным полюсом соответственно к катоду или к аноду и контактируют с ДЭС с большей вероятностью, нежели в электродных камерах статических электролизеров с широким межэлектродным пространством. В результате структура воды трансформируется в большей степени, что усиливает эффект активации.

Сочетания значений рН и ОВП, изображаемое в виде точки на координатной плоскости, именуется *ковариантой*. В ЭХА растворах на основе пресной воды и низкоминерализованных водно-минеральных сред при униполярной обработке только в анодной или только в катодной камерах ковариантные сочетания рН и ОВП достигают следующих крайних значений:

в анолите – рН = 0 – 1,0; ОВП = 1000 – 1150 мВ ХСЭ = 800 – 950 мВ НВЭ; в католите – рН = 11,5 – 12,5; ОВП = (–750) – (–850) мВ ХСЭ = (–950) – (–1050) мВ НВЭ.

Граничные значения ОВП, соответствующие диапазону термодинамической устойчивости, в зависимости от рН показаны на рисунке 2.4. Нижняя и верхняя границы диапазона термодинамической устойчивости воды обозначены линейными графиками уравнений 8.4 и 9.4, образуя диаграмму Пурбе (Pourbaix. 1990) [7].

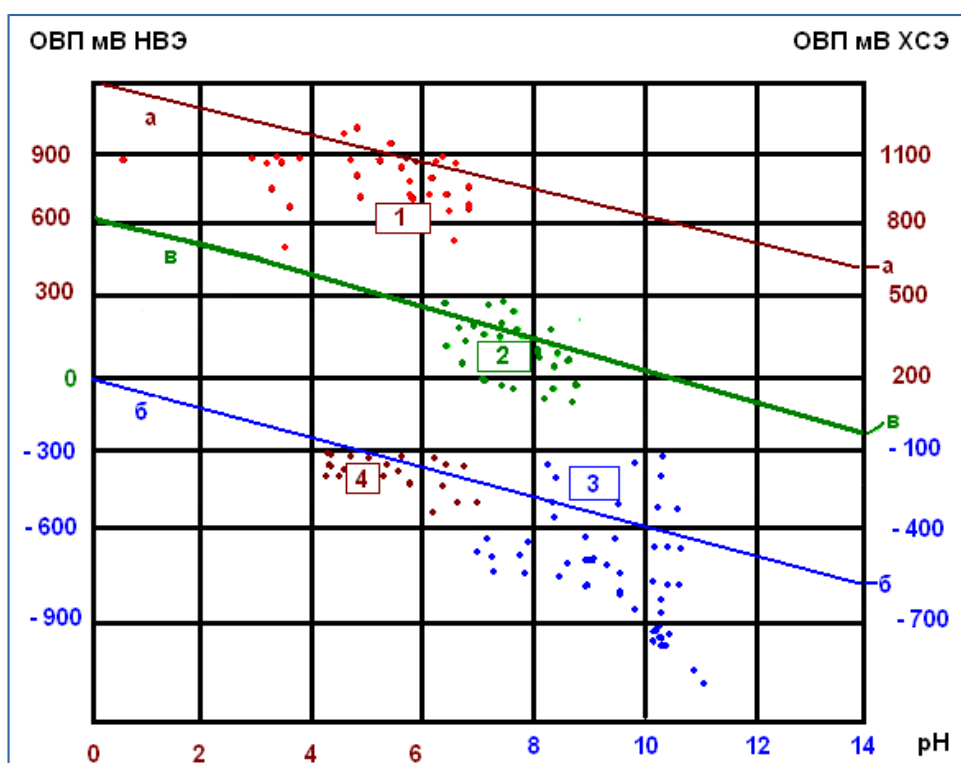


Рис. 2.4. Распределение ковариант рН- ОВП относительно графиков диаграммы Пурбе.

Обозначения на ррис. 2.4: графики «а» и «б» - верхняя и нижняя границы термодинамической устойчивости воды. График «в» - промежуточное значение ОВП в диапазоне термодинамической устойчивости воды.

На рисунке 2.4 показано распределение ковариант рН и ОВП в образцах анолита и католита. Показатели получены при интенсивной ЭХА обработке воды и водных растворов. Показано также распределение ковариант рН-ОВП пресной воды: область 1 (красные точки) – образцы кислого анолита; 2 – коварианты рН-ОВП пресной

воды; 3 – образцы щелочного католита; 4 – образцы католита, полученного при обработке подкисленных водных растворов.

В классической электрохимии диаграмма Пурбе позволяет оценить термодинамически вероятное поведение металлов в водных средах, установить пределы потенциалов и pH , внутри которых металл должен быть устойчив, а также обосновать за счет какой реакции (выделения водорода или восстановления кислорода) идет растворение металла. Диаграмма Пурбе указывает лишь на термодинамическую возможность или невозможность того или иного процесса. В реальных условиях (при дополнительных воздействиях) возможны отклонения от теоретического ожидания. Область значения потенциалов ниже линии «б-б» на рис. 2.4 соответствует зоне разложения воды с выделением водорода, область выше линии «а-а» - зона разложения воды с выделением кислорода [8]. Соответственно, при ОВП ниже значений на графике «б-б» преобладает тенденция к восстановлению растворенных в воде химических субстратов, а при ОВП воды выше графика «а-а» будет доминировать тенденция к окислению. В диапазоне значений ОВП в пределах коридора термодинамической устойчивости воды вероятность восстановления или окисления химических соединений зависит от отношения ОВП среды и ионизационного потенциала соединения.

В сложных многокомпонентных биохимических системах окислительно-восстановительные пары находятся в сложных комбинациях и постоянно меняющихся отношениях. В этих условиях точное определение ионизационных потенциалов отдельных органических молекул затруднительно. Но очевидно, что между потенциалами электрохимического разложения органических молекул и их ионизационными потенциалами существует положительная корреляция. Поскольку ионизационный потенциал воды может быть принят за начальную точку отсчета ионизационных потенциалов в

порядке их убывания во внутренней среде организма, то получим следующее отношение (см. табл. 1.4).

Таблица 1.4

Субстрат	Потенциал электрохимического разложения (мВ)	Потенциал ионизации (эВ)
Вода	1227	13,2
Органические молекулы во внутренней среде организма	X (ожидаемое значение)	11,5 ÷ 12,56

По логике вещей X в данном случае меньше потенциала электрохимического разложения вода, и при равных условиях ориентировочно составляет величину порядка $\approx 1 \div 1,2$ В, что соответствует сравнительно небольшому количеству энергии, необходимой для отрыва электронов с орбиталей в составе этих соединений.

Функционирование внутренних органов в организме сопровождается выработыванием ЭДС с напряжением порядка от микроВольт (электроэнцефалограмма) до миллиВольт (электрокардиограмма). При этом сила биологических токов находится в диапазоне $3 \div 6$ микро Ампер (мкА). «Чувство тока» (покалывание) возникает у человека при воздействии постоянным током $5 \div 7$ мА, то есть на 3 порядка выше силы биотоков. Постоянный ток силой более 14 мА повреждает эритроциты крови. [9] При переменном токе «чувство тока» требует силы тока не менее 0,6 мА. Биотоки сами по себе физиологически безопасны. Напряжение биотоков незначительно. При регистрации электрокардиограммы напряжение, воспринимаемое электродами, не превышает 10 мВ.

Количество электричества при прохождении биотоков по живым тканям соответствует прохождению десятых долей Кулона в секунду, что явно недостаточно для заметного электрохимического воздействия. Однако за суммарное время, измеряемое часам или даже периодами жизни количество животного электричества,

проходящего между возбужденными и невозбужденными клетками, достаточно для электрохимической модификации некоторого количества молей веществ, играющих роль проводника энергии. Это происходит, например, при длительно существующих состояниях физиологического напряжения (стресс). Ультрамикроскопические последствия электрохимических модификаций живого вещества суммируются, что напоминает длительно текущий процесс коррозии.

Разность потенциалов между возбужденной и невозбужденной частями клетки или между возбужденными и невозбужденными клетками определяется тем, что потенциал возбужденных клеток (или части клетки) всегда меньше потенциала невозбужденной части. При этом сход электронов происходит в направлении *от области возбуждения* (потеря электронов). Невозбужденные клетки находятся в состоянии статической поляризации мембраны. На внутренней поверхности мембраны в покое скапливаются крупные органические анионы, которые не проходят через мембрану. Поэтому внутри клетки *в состоянии покоя* преобладают отрицательные заряды, что определяет общий энергетический заряд клетки. С наружной стороны мембрана невозбужденной клетки обладает свойствами *акцептора электронов*. При возбуждении мембрана клетки сначала теряет заряд (деполяризация), далее происходит инверсия полярности заряда и последующее возвращение к исходному уровню трансмембранного потенциала (реполяризация). Потенциал покоя клетки (разность потенциалов на мембране) от 80 до 130 мВ. Таким образом, наружная сторона мембраны возбужденных (функционирующих) клеток является *электрондонорной*, что соответствует тенденции «быть окисленной», или быть готовой отдать электроны [10]. Это происходит, если ОВП тканевой среды, внешней по отношению к клетке превышает разность мембранных потенциалов более чем на 80 ÷ 130 мВ (по аналогии с преодолением сопротивления переносу протонов через внутреннюю

мембрану митохондрии внутрь матрикса, когда перепад потенциалов на внутренней стороне мембраны превышает 200 мВ). Поскольку толщина внутренней мембраны митохондрии 7 нм перепад напряжения на мембране $\approx 3 \times 10^5$ В/см. Толщина клеточных мембран 7 – 10 нм, что соответствует градиенту мембранных потенциалов порядка 10^5 В/см.

Возбужденные клетки более уязвимы для действия окислителей. При этом обязательно, чтобы вне клетки увеличилась концентрация экзогенных или эндогенных окислителей. Если при постоянном ОВП межклеточной среды потенциал внешней мембраны клетки снижается, возрастает разность ОВП в системе «межклеточная среда – наружная сторона клеточной мембраны». Следовательно, увеличивается вероятность электронной эмиссии с поверхности клетки. Поскольку клеточная мембрана включает насыщенные электронами непредельные жирные кислоты (фосфолипиды, гликолипиды) [11, 12], потеря электронов ведет к денатурации этих биологических структур.

Сильные восстановители в биохимических цепочках способны отдавать электроны нескольким окислителям с более высокими ОВП. В свою очередь акцепторы, получившие электроны, восстанавливают окислители с еще более высокими потенциалами. Избыток восстановителя, принадлежащего редокс-паре с относительно высоким стандартным потенциалом, ведет к восстановлению редокс-пары с относительно низким стандартным потенциалом, если общий суммарный ОВП системы в результате накопления восстановителя окажется *ниже* стандартного ОВП второй окислительно-восстановительной пары [13]. Таким образом, если в сложной окислительно-восстановительной системе преобладает один восстановитель или окислитель (или их группа), то меняются электрондонорные или электронакцепторные свойства всей системы относительно любой, входящей в ее состав окислительно-

восстановительных подсистем. Возникает эффект навязывания суммарных (фоновых) уровней ОВП, что создает предпосылки для управления соотношением восстановленных (red) и окисленных (ox) форм.

При помещении гомогенатов живых тканей в среды с заранее заданными значениями ОВП происходило уравнивание концентраций восстановителя и окислителя именно в тех редокс-парах, для которых стандартные ОВП совпадали с навязанными [13]. Очевидно, это правило применимо к случаю, когда в сложную химическую (в том числе биохимическую) систему вносится субстрат с ОВП, резко отличающимся от ОВП системы. В этом случае можно ожидать сближение значений ОВП субстрата и системы.

Изменение функций организма зависят также от электропроводности тканевых жидкостей, то есть от их электронной проводимости, которая в свою очередь зависит от уровня ионизации и гидратации. Но, так или иначе, смещение ОВП биологических жидкостей внутренней среды организма сопровождается физиологическими эффектами, связанными с изменениями функциональной активности клеток.

В норме в процессе окисления энергетических субстратов во внутренней среде организма человека концентрация молочной кислоты (восстановленная форма пировиноградной кислоты) составляет 0,002 моль/л, - концентрация пировиноградной кислоты (окисленная форма молочной кислоты) 0,0001 моль/л. Отношение $[Ox]/[Red]$ для данной редокс-пары $\approx 1:20$. Стандартный потенциал редокс-пары (-0,18) В. Реакция «двуэлектронная» ($n=2$). [14]. В результате расчета по формуле (7.4) для значений $pH \approx 7$ имеем стационарный потенциал системы (ОВП, при котором существует данное отношение [пировиноградная кислота]/[молочная кислота]) имеет значение $\approx (-0,22)$ В НВЭ или $\approx (-0,02)$ В ХСЭ. При

интенсивной физической работе, сопровождающейся дефицитом потребления кислорода, выработка молочной кислоты в организме возрастает в 10 раз и более, что приводит к уменьшению отношения [пировиноградная кислота]/[молочная кислота] и, соответственно, к значениям ОВП порядка $(-0,25) \div (-0,3)$ В НВЭ или $(-0,05) \div (-0,10)$ В НВЭ. Если же аноксия приводит к уменьшению рН тканевой среды до значения ≈ 6 и ниже, что соответствует риску некробиоза, то по расчету в этом случае ОВП будет порядка $(-0,2)$ В НВЭ или около 0 В ХСЭ. Этот результат практически совпадает с данными измерений, проведенным Г.В.Сумаруковым [15] в массивах аноксических опухолевых тканей, в которых происходит тканевой распад, но на определенных стадиях процесса происходит накопление молочной кислоты. Эти примеры показывают, что показатель ОВП в организме без учета конкретной физиологической или патофизиологической ситуации сам по себе не отвечает на вопрос «хорошо» это или «плохо».

Чрезмерно низкие или высокие значения ОВП в тканях живого организма достигаются при введении мощных восстановителей или окислителей, что сопряжено с риском прямых химических повреждений, приводящих к денатурации белковых структур. Однозначное толкование «полезности» или «вредности» сдвигов ОВП внутренней среды организма едва ли целесообразно. Достоверны следующие моменты. Если тем или иным способом клеточному или тканевому массиву навязано определенное значение ОВП, то недоокисленные формы тех окислительно-восстановительных пар, которые имеют меньшие значения стандартных ОВП, будут стремиться к концентрациям, удовлетворяющим новым условиям.

Для удобства вычислений формулу 7.4 можно переписать в следующем виде:

$$\text{ОВП}_{\text{ст}} = \text{ОВП}_{\text{н}} + \{0,06/g([\text{Ox}]/[\text{Red}])/n\} - 0,059\text{pH} \quad 11.4$$

Где ОВПст – стационарный ОВП (мВ НВЭ) системы с поправкой на рН;

ОВПн – ОВП данной редокс-пары относительно НВЭ при равновесии концентраций окисленных и восстановленных форм, при рН = 0 и равно $\varphi_0 + 0,413V$. (Прибавка $+0,413V = 0,059V/ед. рН \times 7$).

С помощью выражения 11.4 можно рассчитать зависимость отклонения ОВПст от φ_0 от отношения $[Ox]/[Red]$. Результаты расчета в таблице 2.4.

Таблица 2.4.

Расчетные отклонения стационарных значений ОВП от соотношения окисленных и восстановленных форм в составе редокс-пары и количества электронных переносов (ne) при протекании окислительно-восстановительной реакции. рН = 7.

Содержание окисленных и восстановленных форм, %		ОВПст – φ_0 , В		
[Ox]	[Red]	ne = 1	ne = 2	ne = 5
0,1	99,9	–0,18	–0,09	–0,036
1	99	–0,12	–0,06	–0,024
10	90	–0,057	–0,029	–0,011
25	75	–0,029	–0,015	–0,006
50	50	0	0	0
75	25	0,029	0,015	0,006
90	10	0,057	0,029	0,011
99	1	0,12	0,06	0,024
99,9	0,1	0,18	0,09	0,035

Из данных таблицы 2.4 следует, что по мере восстановления или окисления биологического субстрата расчетные приращения ОВП (положительные или отрицательные) относительно равновесных значений φ_0 при $[Ox]/[Red] = (50\%/50\%)$ могут превысить величину ± 180 мВ только в экстремальных случаях.

Минимальный стандартный ОВП среди редокс-пар внутренней среды организма имеет система α -оксиглутарат/сукцинат + CO_2 (ОВПст = $-0,67$ В НВЭ). При радиоллизе воды образуются перекисные радикалы, имеющие потенциал выше 1,5 В НВЭ [16]. Таким образом, весь диапазон ОВП, представляющий интерес для физиологии и патофизиологии, или полная биологическая шкала ОВПст составляет ряд ($-0,67$ В НВЭ) ÷ ($+1,5$ В НВЭ) или (-470 мВ ХСЭ) ÷ ($+1700$ мВ

ХСЭ). Возвращаясь к диаграмме Пурбе, видим, что униполярной электрохимической обработке воды диапазон значений ОВП католита и анолита составляет $\approx(-820) \div (+1150)$ мВ ХСЭ. Прямые измерения ОВП в тканях мышей дают разброс от $(-0,15)$ до $(0,17)$ В НВЭ или от $(+50)$ до $(+370)$ мВ ХСЭ. Наименьшие значения ОВП зарегистрированы в тканях с низким кровообращением, находящихся в условиях кислородного голодания и метаболического ацидоза (опухоли). При введении в организм животных химических препаратов типа восстановителей перепады ОВП в тканях достигали (-190) мВ относительно исходного уровня. [17].

Прямые измерения ОВП в организме методом погружения электродов в тканевый массив теоретически возможны, но они неизбежно дают искаженные данные, поскольку в этом случае будет измеряться потенциал жидкой среды в раневом канале поскольку метод является инвазивным. Измерение ОВП биологических жидкостей вне организма дало следующий результат: ОВП свежей крови из локтевой вены = (-30) мВ ХСЭ; ОВП консервированной сыворотки крови быка = 0 мВ ХСЭ. [18].

Эмпирическая зависимость ОВП от рН в растворах неорганических соединений описывается уравнением линейной регрессии:

$$\text{ОВП}_{\text{н/о}} \approx (770 - 60\text{pH}) \pm 110 \text{ мВ ХСЭ} \quad 12.4$$

индекс «н/о» обозначает неорганическую природу раствора.

Уравнению 12.4 удовлетворяет более 95% всех измерений в растворах неорганических кислот, щелочей, солей. Отклонения ОВП от расчетных значений по уравнению 12.4 обнаружены в растворах сильных окислителей (азотная кислота, треххлористое железо, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция, перманганат калия) и в

растворе восстановителя (тиосульфат натрия). Для растворов органических соединений и продуктов характерны значения ОВП (ОВПорг) меньше нижней границы коридора значений ОВПн/о.

$$\text{ОВПорг} < (770 - 60\text{pH}) \pm 110 \text{ мВ ХСЭ} \quad 12.5$$

Разность [(770 – 60pH) – 110] – ОВПорг - регрессия ОВП органической среды минимальных ожидаемых значений по формуле 12.4 или ΔОВП(орг ÷ н/ о). В таблице 3.4 показаны значения pH, ОВП – среднее расчетное значение по формуле 12.4, ОВПmin – ожидаемое минимальное значение по формуле [(770 – 60pH) – 110], ΔОВП(орг ÷ н/ о) – регрессия ОВП в органической среде.

Таблица 3.4.

Регрессия показателя ОВП в органических средах.

В столбце 3 реальное значение ОВП, в столбце 4 – минимальное ожидаемое значение по формуле 12.4.

Раствор Продукт	pH	ОВП, мВ ХСЭ	ОВПmin, мВ ХСЭ	ΔОВП (орг÷н/о) мВ
1	2	3	4	5
Ацидин-пепсин 5%	2,42	500	515	15
Ацидин-пепсин 1%	2,44	365	514	149
Фанта	2,65	245	501	256
Лимонная кислота 1%	2,8	470	492	22
Уксусная кислота 10%	2,9	300	486	186
Щавелевая кислота 0,01Н	2,9	410	486	76
Кока-Кола	2,9	400	486	86
Советское шампанское	3,09	100	475	375
Глюкоза аптечная 5%	3,12	270	473	243
Вино «Гурджани»	3,15	140	471	331
Вино Martini Rosso (Torino) 16° алк.	3,22	210	467	257
Напиток Sprite	3,36	270	458	188
Сок виноградный	3,4	160	456	296
Настой чайного гриба, 4 часа	3,44	160	454	294
Настой чайного гриба, 12 час.	3,65	75	441	366
Квас хлебный, 2 суток	3,7	140	438	298
Вишневая настойка Kirsberry (Дания)	3,71	215	473	222
Формальдегид 10%	3,71	0	437	437
Компот из сухофруктов, 3 суток	3,89	(–40)	427	467

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5
Виски Seagrams's Blenders prid, 40° алк.	4,00	190	420	230
Вино «Унгень» скисшее	4,07	(-30)	416	446
Шотландское виски Queen Anne, 40° алк.	4,18	185	409	224
Великопоповицкий козел, 4° алк.	4,18	(-110)	409	519
Великопоповицкий козел, 4° алк.	4,18	(-110)	409	519
Сок березовый	4,22	260	407	147
Чай черный	4,26	22	404	382
Пиво «Бавария», баночное	4,3	80	402	422
Пиво «Будвар» 5% (Будейновцы)	4,32	0	401	401
Пиво «Старопрамен» (Прага)	4,4	(-60)	396	456
Пероксидаза хрена 1%	4,59	290	385	75
Пиво Нааке Беек	4,60	170	384	214
Сок апеобсиновый свежий	4,60	52	384	332
Сок томатный	4,90	70	366	296
Раствор витаминного препарата «Декамевит» 2% на сахарозе 10% (1-й образец)	5,0	(-70)	360	430
Бальзам «Корнеич», 30% алк. на золотом корне и др. алтайских травах	5,0	130	360	230
Сахароза 5% ХЧ	5,42	260	355	76
Кофе «Нескафе» растворимый	5,5	70	330	260
Черный кофе	5,58	160	325	165
Глюкоза 5% ХЧ	5,64	300	322	32
Чай черный Earl Grey	6,1	65	294	229
Молоко коровье сырое	6,15	150	290	140
Крахмал 0,5%	6,38	50	277	227
Сок морковный свежий	6,68	(-75)	259	334
Чай зеленый свежий	6,71	(-100)	258	358
Раствор витаминного препарата «Декамевит» 2% на сахарозе 10% (2-й образец)	6,90	200	246	46
Чай Dilmar	6,94	260	244	(-16)
Пангексавит 1%	7,10	280	234	(-46)
Спирт этиловый 50%	7,75	(-10)	195	205
Мочевина 0,25 мг/л	7,8	60	192	132
Водка «Завалинка» (з-д «Кристалл»)	8,1	(-100)	174	274
Мочевина 1%	8,15	100	171	71
Глюкозо-цитратный раствор изотонический	8,3	160	165	5

Водка «Курская»	8,57	(-40)	146	186
Водка «Смирнов» (Черноголовка)	8,70	(-70)	138	208

Значения ОВП органических растворов и продуктов почти во всех случаях *ниже* нижней границы доверительного интервала ОВП большинства неорганических соединений при данном значении рН. То есть органическому миру свойственна *электрондонорность*. Очевидно, это в некоторой мере относится к внутренним средам многоклеточных организмов. При этом электрондонорная энергия передается во внешнюю среду. Так при инкубации в ротовой полости человека в течении 10 минут 50 мл кипяченой воды ее показатели изменяются следующим образом:

- исходные показатели: рН = 7,05; ОВП = 350 мВ ХСЭ; ожидаемый минимальный ОВП = 237; температура 22°C.

- после инкубации: рН = 6,35; ОВП = 70 мВ ХСЭ; ожидаемый минимальный ОВП = 279 мВ ХСЭ; температура 25°C; регрессия ОВП относительно ожидаемого значения 209 мВ (сдвиг в диапазон электрондонорных значений).

В свежей моче человека, остывшей до комнатной температуры 23°C, показатели рН = 6,0 при ОВП = 100 мВ ХСЭ. Минимальное ожидаемое значение ОВП = 300 мВ ХСЭ, регрессия ОВП = 200 мВ (больше, чем в 1% растворе мочевины).

Таким образом, ОВП водных сред, непосредственно контактировавших со слизистыми оболочками ротовой полости и слизистой мочевого пузыря смещается в сторону восстановительных значений (до [-100] ÷ [-130 мВ] НВЭ).

Разумеется, в реальных условиях в клеточных системах организма распределение значений ОВП неоднородно. В оксигенированных средах и тканях (кровь, мозг, мышца сердца, почки, эндокринные железы) можно ожидать высоких значений ОВП. Например, ОВП артериальной крови при отношении оксигемоглобина к неоокисленному гемоглобину 99:1 (двуэлектронная реакция) приращение ОВП относительно фона составляет (+60 мВ; см. табл. 2.4). В венозной крови отношение [оксигемоглобин:гемоглобин] = 60:40, что приблизительно соответствует приращению ОВП на ≈ 10 мВ относительно фона. Появление в тканях перекисных радикалов при свободнорадикальном окислении субстрата кислородом создает условия для значительного смещения ОВП в область электронакцепторных значений.

В организме теплокровных животных максимальные значения напряжения кислорода (pO_2) = 100 – 105 мм. рт. ст. существуют в артериальной крови при оксигенации гемоглобина на 99%. Показатель рН артериальной крови слегка сдвинут в щелочную сторону до значения 7,4 (в норме). При таких условиях теоретически ожидаемое расчетное значение ОВП, вычисленное по формуле 11.4, равно $\approx 0,2$ В НВЭ. Приведем этот расчет:

- 1 Значение ϕ_0 для этой редокс-пары = 0,16 В

- 2 ОВПн = (0,16 + 0,413)В = 0,573 В

- 3 $0,06/g([Ox]/[Red])/n = (0,06 \times 1,997):2 - 0,059 \times 7,4 = 0,37669$

- 4 $0,573 + 0,37669 = 0,94969 \approx 0,95$ В

То есть для окисления гемоглобина на 99% при рН = 7,4 значение ОВП среды, в которой протекает реакция, составляет

приблизительно 200 мВ НВЭ. Аналогичный расчет для венозной крови, окисленной на 60% при $pH = 7,37$, дает результат ОВП ≈ 150 мВ НВЭ = 350 мВ ХСЭ. Прямое измерение ОВП крови из локтевой вены дало результат (-30) мВ ХСЭ. Поскольку в данном случае электроды прибора контактировали не с внутриклеточной средой эритроцита, а с плазмой крови и с клеточными оболочками эритроцитов, становится очевидным, что внутри организма потенциалы могут существенно различаться в зависимости от микроскопической локализации редокс-системы. При движении «вниз» по кислородному каскаду при углублении в тканевой массив (при переходе через гисто-гематический барьер) показатель pH уменьшается на 1 – 1,5 единицы, значения pO_2 также снижаются. Уменьшение pH вносит «вклад» в увеличение ОВП, одновременно снижение pO_2 приводит к относительному снижению ОВП. Как суммируются эти взаимно противоположные тенденции к установке тканевого ОВП точно определить не удастся. Однако, исходя из того, что в норме при отношении тканевых концентраций пировиноградной кислоты и молочной кислоты отношение $[Ox]/[Red] = 1:20$ ($\varphi_0 = (-0,18)V$, $n = 2$, $pH \approx 7$), расчетное значение ОВП $\approx (-0,22)$ В НВЭ или $(-0,02)$ В ХСЭ, градиент ОВП от артериальной крови до ткани в ≈ 400 мВ. В этом случае регрессия тканевых ОВП относительно ожидаемых минимальных показателей при данном pH в неорганической среде составляет ≈ 220 мВ.

Если же аноксия приводит к уменьшению $pH \approx 6 \div 6,5$, что сопряжено с риском некробиоза, то отношение [пировиноградная кислота]:[молочная кислота] $\approx 1:1000$, расчетные значения ОВП среды, в которой существует данная редокс-система, приблизительно равны $(-0,20) \div (-0,24)$ В НВЭ. Данные примеры также подтверждают, положение, в соответствии с которым восстановительные значения ОВП сами по себе не являются признаком физиологического

благополучия: аноксия – это патологическое состояние. *Снижение ОВП в тканях организма можно рассматривать, как положительный признак, если это связано с нейтрализацией перекисных радикалов и с увеличением факторов противоокислительной защиты клеточных структур, а не с подавлением окислительных процессов вообще. В противном случае происходит нарушение тканевого дыхания со всеми негативными последствиями. И, тем не менее, для органических сред вне и внутри организма характерно смещение ОВП в направлении отрицательных величин.*

Общее (интегральное) представление о значениях ОВП внутри организма можно составить по данным измерений потенциала диализного раствора, протекающего через диализный контур массобменника аппарата «искусственная почка».

Изучение показателей электронного равновесия внутренней среды организма проводилось на основе клинических наблюдений у больных, находившихся на хроническом гемодиализе в отделении гемодиализа Городской Клинической Больницы №50 г. Москвы (Зав. отделением Анатолий Викторович Оверченко). Разрешение Минздрава СССР на предварительные клинические испытания получены на основании данных доклинических испытаний. У 22-ти больных с хронической почечной недостаточностью (ХПН) проводился ацетатный диализ.

Характеристики режима гемодиализа в стандартном режиме:

рН диализного раствора	7,37±0,02;
ОВП диализного раствора.....	290±7 мВ ХСЭ;
Объемная подача диализного раствора в диализатор, л/мин...0,5;	
Объемная подача крови в диализатор, л/мин.....	0,2;
Продолжительность сеанса гемодиализа, ч.....	4;
Частота сеансов, 1/дн.....	1/2.

Диализатор капиллярного типа (купрофан), толщина мембраны 10 мкм. Через полупроницаемую стенку капилляра между кровью и диализным раствором осуществляется масс-обмен. В диализный раствор из крови поступают уремические шлаки и некоторые метаболиты. На выходе из диализатора отработанный диализный раствор удалялся на слив. На входе и выходе диализного контура диализатора измерялись показатели рН и ОВП. Измерения проводили иономерами Ciba-Corning (США); рН-150; рН-340 (СССР). Показатели рН и ОВП диализного раствора регулировались с помощью электрохимического устройства «Базекс» (опытный образец; А.с. СССР. №2032426.06.07. 1990) на основе проточного электрохимического модуля ПЭМ-1). Схема опыта показана на рисунке 3.4. Вода, очищенная для гемодиализа (стандарт АAMI) минерализацией 30 – 50 мг/л поступала катодную камеру элемента ПЭМ под давлением 0,3 МПа. В анодную камеру поступал физиологический раствор хлорида натрия, и таким образом замыкалась цепь постоянного тока. Фильтрат из катодной камеры проникал в анодную камеру, смешивался с физиологическим раствором и удалялся на слив. Сила постоянного тока, проходящего через электродные камеры элемента ПЭМ, регулировалась в пределах $0,10 \div 0,53$ А.



Рис. 3.4. Принципиальная схема электрохимического аппарата «Базекс», подключенного к диализатору искусственной почки.

Вода из катодной камеры поступала в смеситель монитора «искусственной почки», где смешивалась с ацетатным диализным

концентратом в соотношении 1:34. Приготовленный таким образом диализный раствор подавался на вход диализного контура диализатора. Опыт состоял из 2-х серий наблюдений. В первой серии аппарат «Базекс» включался в цепь постоянного тока силой 0,10 А, или 0,2 А, 0,3 А, 0,4 А, 0,5 А (по 8 наблюдений при каждом значении силы тока). Продолжительность от момента включения тока до взятия проб – 15 минут. Брели пробы диализного раствора на входе и выходе диализатора перед включением и перед выключением тока. Измерялись показатели рН и ОВП. Результаты измерений до начала опытов (перед включением тока) см. в таблице 4.4.

Таблица 4.4.

Показатели рН и ОВП диализного раствора на входе и выходе диализного контура аппарата «искусственная почка» в начале сеанса гемодиализа по стандартной методике при отключенном аппарате «Базекс».

Показатели	Раствор		Критерий различия Вилкоксона (P)
	На входе	На выходе	
рН	7,37 ± 0,02	7,33 ± 0,03	< 0,05
ОВП, мВ ХСЭ	290 ± 7	140 ± 5	< 0,05
Регрессия ОВП, мВ	– 70	80	-

Регрессия ОВП относительно ожидаемого значения, вычисленного по формуле 12.4. По расчету минимальное исходное значение ОВП диализного раствора должно быть $[(770 - 60 \times 37,7) - 110] = 218$ мВ. Отрицательное значение регрессии в пределах (–110) мВ означает, что ОВП раствора находится в пределах доверительного интервала распределения значений ОВП неорганического раствора. После трансмембранного контакта с венозной кровью пациента ОВП диализного раствора на 80 мВ ниже нижней границы распределительного интервала значений ОВПн/о при рН = 7,33. То есть происходит достоверное смещение ОВП раствора в сторону электрондонорных значений, что может быть связано с диффузией в раствор органических соединений или с передачей через мембрану электрондонорной энергии крови, протекающей по локтевой вене (место подключения входа контура крови диализатора искусственной почки. **В исходном состоянии в начале сеанса гемодиализа кровь,**

проходящая через диализатор, является электрондонорной относительно диализного раствора. Уменьшение рН на выходе диализного контура может быть связано с ацидозом в организме больного.

В 1-й группе наблюдений на начальном этапе гемодиализа аппарат «Базекс» включали и устанавливали на 15 минут значения силы тока 0,10 А, или 0,2 А, 0,3 А, 0,4 А, 0,5 А в качестве пробы реакции больного на воздействие (каждому значению силы тока соответствовало по 4 наблюдения у разных пациентов). При проведении пробы больные не отмечали негативных ощущений, артериальное давление не менялось или слегка уменьшалось у больных гипертензией. Некоторые больные отмечали субъективное улучшение общего состояния (исчезновение зуда и ощущения тошноты). Изменения рН диализного раствора при в 1-й группе наблюдений приведены таблице 5.4.

Таблица 5.4.

Показатели рН диализного раствора на входе и выходе диализного контура аппарата «искусственная почка» в зависимости от силы тока, регулируемого аппаратом «Базекс», при включении тока на 15 минут (1 группа наблюдений).

Сила тока, А	Время обработки, мин.	рН диализного раствор		Критерий различия Вилкоксона (P)
		На входе	На выходе	
0	15	7,37 ± 0,02	7,33 ± 0,03	< 0,05
0,1		7,47 ± 0,03	7,42±0,03	< 0,05
0,2		7,50 ±0,03	7,40±0,04	<0,05
0,3		7,51 ± 0,04	7,37±0,05	<0,01
0,4		7,53± 0,04	7,39±0,03	<0,05
0,5		7,56 ±0,05	7,40±0,04	<0,05

Во 2-й группе наблюдений (группа из 4-х пациентов) наблюдений гемодиализный контур подключали к аппарату «Базекс», включали ток и постепенно повышали силу тока в течение 210 минут от 0 до 0,53 А.

Изменения показателей рН на входе и на выходе диализного контура в этом опыте представлены в таблице. 6.4.

Таблица 6.4.

Показатели рН диализного раствора на входе и выходе диализного контура аппарата «искусственная почка» в зависимости от силы тока, регулируемого аппаратом «Базекс», при включении тока на 2 часа 10 минут (2 группа наблюдений).

Сила тока, А	Время, мин	рН диализного раствор		Критерий различия Вилкоксона (P)
		На входе	На выходе	
0	0	7,37 ± 0,02	7,33 ± 0,03	< 0,05
0,1	15	7,45 ± 0,03	7,43±0,03	> 0,05
0,2	45	7,48 ±0,02	7,39±0,03	<0,05
0,3	90	7,50 ± 0,02	7,47±0,05	>0,01
0,4	135	7,53± 0,02	7,45±0,03	<0,05
0,5	180	7,56 ±0,02	7,42±0,04	<0,05
0,53	210	7,55 ±0,03	7,44 ±0,04	<0,05

При обработке диализного раствора в аппарате «Базекс» на входе в диализный контур достигаются значения рН существенно превышающие показатели рН при проведении диализа в обычном режиме. Выходные показатели рН находятся в диапазоне нормальных физиологических значений. Следовательно, во время процедуры происходит компенсация ацидоза. Входные значения ОВП диализного раствора после включения аппарата «Базекс» на 15 минут (наблюдения в 1-й группе опытов) менялись в линейной зависимости от силы тока ($\rho = [-0,97]$). , как это показано на рисунке 4.4.

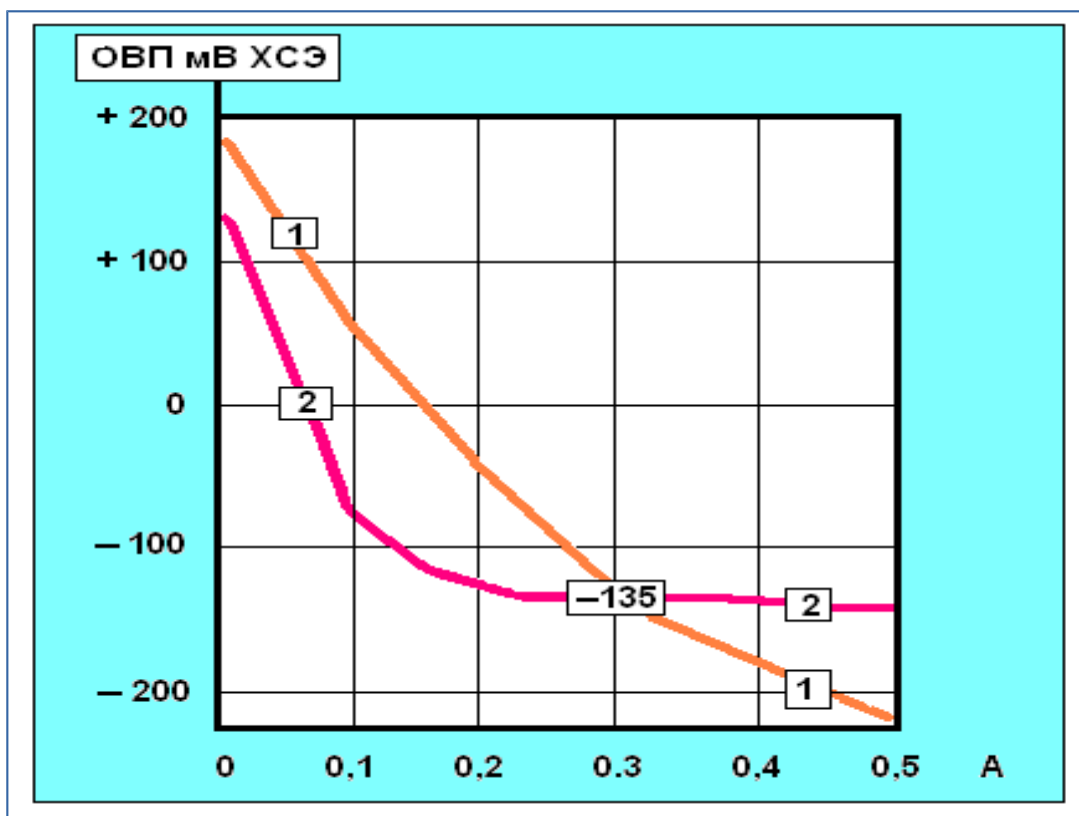


Рис. 4.4. Зависимость значений ОВП диализного раствора на входе (график 1) и на выходе (график 2) диализного контура диализатора «искусственной почки» от силы тока при катодной обработке диализного раствора в электрохимическом аппарате «Базекс». (Время работы аппарата 15 минут – 1-я группа наблюдений).

Как видно из графиков на рисунке 4.4. кратковременное включение аппарата «Базекс» снижало значения ОВП на входе в диализный контур (график 1) в среднем до (+50) мВ ХСЭ при токе 0,1 А. При этом на выходе диализного контура (график 2) показатели ОВП снижались в среднем до (-85) мВ ХСЭ. При величине тока 0,2 А показатели ОВП на входе и выходе диализного контура были соответственно (-40) и (-105) мВ ХСЭ. При силе тока 0,3 А значения ОВП диализного раствора на входе и выходе диализного контура были практически равными (-135) мВ ХСЭ. А при дальнейшем увеличении силы тока до 0,5 А входные значения ОВП продолжали уменьшаться до (-210) мВ ХСЭ в то время как выходные показатели стабилизировались на уровне (-135) ÷ (-138) мВ ХСЭ (графики 1 и 2 пересекаются).

Это явление можно объяснить следующим образом.

Величина ОВП раствора на входе в диализный контур выше суммарного фона ОВП венозной крови (напомним, что ОВП свежей донорской венозной крови (-30) мВ ХСЭ). При прохождении раствора по диализному контуру возникает тенденция к выравниванию ОВП раствора с ОВП крови, поступающей в диализатор из вены и общее снижение ОВП во всем объеме циркулирующей крови. При увеличении силы тока градиент значений ОВП в системе «кровь ÷ диализный раствор увеличивается» и соответственно возрастает градиент в каскаде сред «тканевая жидкость [около 40 л] ÷ циркулирующая кровь [около 5 литров] ÷ кровь, проходящая через контур крови диализатора [3 литра в течение 15 минут] ÷ диализный раствор [7,5 литра за 15 минут]. При уменьшении ОВП в русле крови усиливается процесс обмена электронной энергией между внутренней средой организма и диализным раствором. И очевидно наступает критический момент, когда **раствор с низкими значениями ОВП [(ниже (-135) мВ ХСЭ)] становится электрондонорным относительно венозной крови, которая в свою очередь отдает электронную энергию тканевым средам с низкими показателями содержания кислорода и находящимися в состоянии ацидоза. В таких условиях кровь в диализаторе «забирает» электронную энергию из диализного раствора соответственно акцепторной емкости.**

Равновесие электронного давления активированного диализного раствора и акцепторной емкости венозной крови наступает, когда ОВП взаимодействующих субстратов устанавливалось на значении $\approx (-135)$ мВ ХСЭ, что по-видимому характеризует состояние электронного равновесия в системе «диализатор искусственной почки ÷ внутренние среды организма». Из этого не следует, что интегральный ОВП внутренней среды организма равен именно этой величине. Мозаичность распределения значений ОВП во внутренней среде организма и зависит от различий кровоснабжения тканей,

оксигенации, концентрации электродонорных и электронакцепторных молекул, от рН не только в разных тканевых массивов, но и в разных структурах в пределах единичной клетки или органоида (наиболее характерный пример – митохондрия). Тем не менее, вся сумма прямых и косвенных данных показывает, что в целом организм является электрондонорным объектом относительно внешней среды.

На рисунке 5.4 показаны графики изменений ОВП диализного раствора на входе в диализный контур (график 1) и на выходе диализного контура (график 2) при включении аппарата «Базекс» и плавном увеличении тока. Как показано на рисунке 5.4 входные значения ОВП диализного раствора, выходящего из аппарата «Базекс», уменьшаются в линейной зависимости от времени в диапазоне значений аргумента 15 ÷ 210 минут ($\rho = [-0,92]$). При этом ОВП диализного раствора в диапазоне значений тока 0,1 ÷ 0,25 А меньше значений ОВП на входе в диализный контур \approx на 100 ÷ 120 мВ. При дальнейшем увеличении тока разность между входными и выходными величинами ОВП диализного раствора уменьшается и при величине тока 0,53 А эти показатели практически сходятся на уровне $\approx (-210) \div (-220)$ мВ ХСЭ. Это означает, что «приток» и «отток» электрондонорной энергии в организме *уравновешивается*. Состояние больных по субъективным и объективным критериям на фоне процедуры улучшилось. Опыт был прекращен по соображениям осторожности.

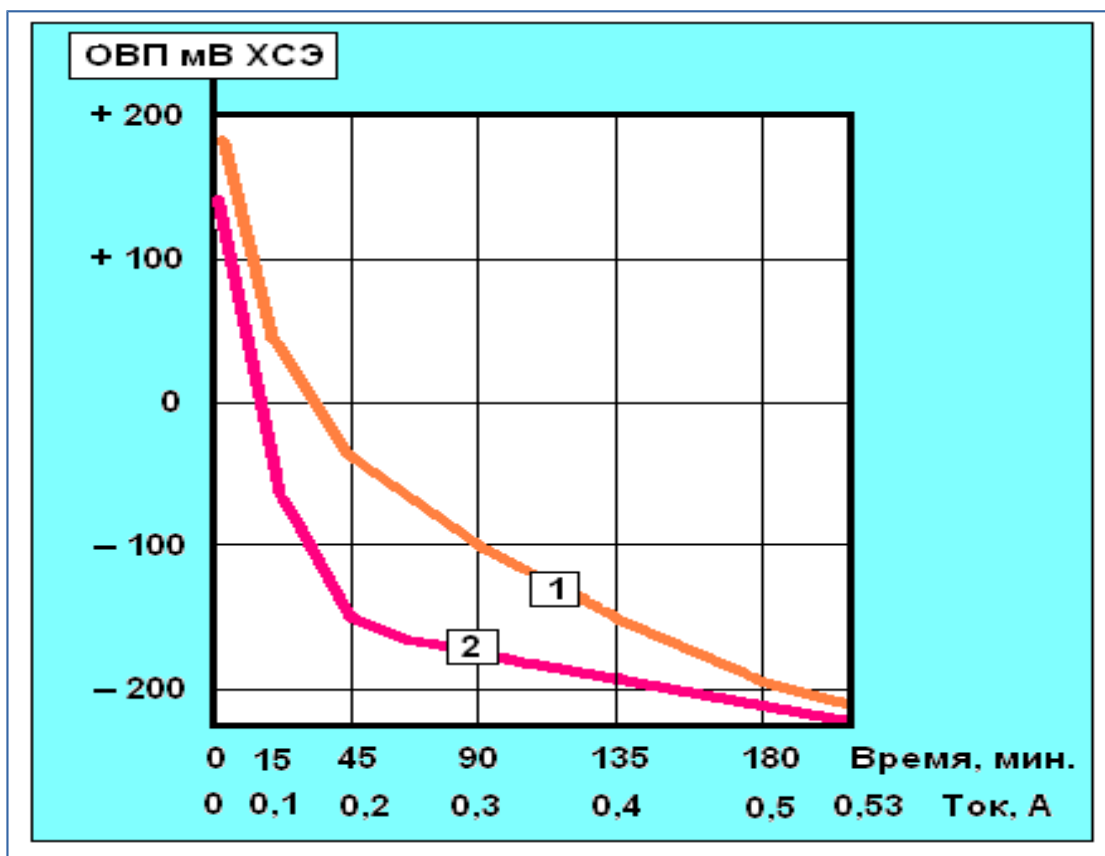


Рис. 5.4. Зависимость значений ОВП диализного раствора на входе (график 1) и на выходе (график 2) диализного контура диализатора «искусственной почки» от силы тока при катодной обработке диализного раствора в электрохимическом аппарате «Базекс». (Время работы аппарата 3 – 3,5 часа- 2 группа наблюдений).

Зависимость выходных показателей ОВП в пределах отрезка времени 15 ÷ 210 минут приближается к экспоненциальной ($\rho = [-0,77]$), что означает сходимость выходных показателей к входным, которые определяются только режимом работы аппарата «Базекс». На основании полученных данных можно предполагать, что во внутренней среде организма человека электронный статус, выраженный в значениях ОВП, в норме не ниже $(-200) \div (220)$ мВ ХСЭ, что численно соответствует разности мембранных потенциалов (220 мВ) между внутренней поверхностью мембраны митохондрии и матриксом. Превышение этого значения «включает» механизм окислительного фосфорилирования. Эффект форсированного воздействия на митохондрии за счет снижения ОВП в тканевой среде

до экстремальных величин пока непредсказуем. С этим обстоятельством связаны ограничения регулирования ОВП в тканях организма человека *при условии создания соответствующих средств объективного контроля.*

Окислительно-восстановительный потенциал сам по себе является одним из следствий активации. Сам по себе *потенциал* является мерой работы по переносу электрических зарядов и, следовательно эффект активации выражается суммой структурно-материальных превращений навязанных системе внешним притоком электрической энергии. Структурные перестройки водной среды часто называют информацией. Это справедливо, если речь идет о структурной упорядоченности среды, а не об одной только энергии, которая затрачивается на установление этой упорядоченности. То есть, оба понятия неразделимы. Активация вещества сложное состояние, которое обусловлено совокупностью по меньшей мере тремя группами физико-химических факторов (19):

- стабильные продукты электрохимических реакций, стабильные кислоты, основания и т.д.;

- высокоактивные неустойчивые (метастабильные) продукты электрохимических реакций с периодом существования до десятков часов (в том числе радикализованные частицы);

- долгоживущие квазиустойчивые структуры, сформированные в области объемного заряда у поверхности электродов, как в виде свободных структурных комплексов, так и гидратированных оболочек ионов, молекул, радикалов и атомов.

Согласно современным представлениям, ядра атомов окружены отрицательно заряженными электронными оболочками,

которые компенсируют заряд ядра, обеспечивая тем самым нейтральность всей системы радиусом порядка 10^{-8} см или 10^{-10} метра (Ангстрем). Для смещения электрона в составе органического соединения (условно) должна быть затрачена энергия порядка 10 эВ для преодоления разности потенциалов в 1 В. Из-за мозаичности значений ОВП в микроструктурах живых тканей разности значений ОВП в различных условных точках могут достигать десятком мВ. Но в данном случае важно, *на каком расстоянии существует подобный градиент напряжения?*

На тонких оболочках клеток и органоидов существуют колоссальные разности напряжений порядка десятков миллионов В на см ($10^7 \div 10^8$ В/см). Но толщина биологических мембран измеряется не сантиметрами, а *нанометрами* ($7 \div 10$ нм ~ несколькими десяткам Ангстрем). 10 нм = 100 Ангстрем (10^{-6} см). Соответственно, (10^8 В/см): (10^{-6} см) \approx (100 В):(100 Ангстрем)

Разность потенциалов $\approx > 10$ В на 1 Ангстрем (ионный радиус) способна сместить электрон со стационарной орбиты, что равносильно реакции окисления или восстановления в зависимости от направленности вектора разности потенциалов. Если разность потенциалов на расстоянии, соответствующем ионному радиусу, обозначить U , В, то работа по переносу электрона, имеющего отрицательный заряд ($-q$) равна $|q| \times U$. Заряд электрона составляет $1,602\ 176\ 565(35) \cdot 10^{-19}$ Кл. Соответственно, для переноса электрона при $\Delta U \approx 12$, В потребуется работа $\approx 1,9 \cdot 10^{-18}$ Дж. Расчет основан на данных о том, что жизненные процессы в организме осуществляются в узком энергетическом диапазоне значений ионизационных потенциалов от 11,5 эВ до 12,56 эВ. (в среднем ≈ 12 эВ) [1]. Но если для формирования подобных условий требуется

значение $\Delta U \approx 12, В$ на микроотрезке, соизмеримом с длиной ионного радиуса, то при пересчете такой разности потенциалов на миллиметры или сантиметры тканевого массива, получается величина, несоизмеримая с реальными значениями разности ОВП в тканях организма. Во внутренней среде организма этот показатель варьирует в организме пределах \pm десятков *миллиВольт*. Данные на рисунках 4.4 и 5.4 показывают, что при интенсивном инвазивном воздействии ОВП венозной крови не выходит за нижний предел $\approx (-0,2, В ХСЭ)$. Католит с ОВП порядка $(-400) \div (-500)$ мВ ХСЭ при приеме внутрь в объеме стакана (0,2 л) разводится в водном секторе организма в отношении 0,2:42. Таким образом, питье католита не может существенно уменьшить электрондонорный фон организма. И тем не менее при приеме внутрь катодно активированной воды ее физиологическая активность очевидна.

В данном случае наиболее вероятной представляется гипотеза локального действия на электронакцепторные (окисленные) молекулы высокоактивных электрондонорных частиц в католите (акватированный электрон).

Источники информации к разделу 4.

- 1 А.Сент-Дьердьи. Биоэлектроника. «Мир». Москва. 1971. С.11-13.
- 2 Г.В.Сумаруков. Окислительное равновесие и радиочувствительность организмов. Атомиздат. Москва. 1970. С.10.
- 3 Н.Н.Каркищенко. Альтернативы биомедицины. Межакадемическое изд. ВПК. Москва. 2007. Гл.3. с. 59
- 4 В.М.Бахир. Электрохимическая активация. Ч.1. ВНИИИМТ. Москва. 1992. П.4.1.
- 5 Г.В.Сумаруков. Цитированный источник. С.4.

- 6 В кн. «Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов». Ред. В.М.Бахир. ВНИИИМТ. Москва. 2001. С.23.
- 7 Pourbaix M. Thermodynamix and corrosion. Corrosion Science. V.3(1). №10. pp.963-988. 1990.
- 8 В.В.Ковалев, О.В.Ковалева. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Молдавский Университет. Кишнеу. 2003. С. 39-40.
- 9 Н.А.Лопаткин, Ю.М.Лопухин. Эфферентные методы в медицине. Медгиз. Москва. 1989. С. 320-338.
- 10 Г.В.Сумаруков. Цитированный источник. С.4.
- 11 Sjostrand F. Morphology of Ordered Biological Structures, Radiation Research, Suppl. 2, p. 349, 1960.
- 12 Биохимия: Учебник для вузов, Под ред. член-корр. РАН Е.С. Северина., 2003. С. 228.
- 13 Ф.Б.Штрауб. Биохимия. А.Н.Венгрии. Будапешт. 1985. С.181.
- 14 См. БМЭ, изд.2, 1958. Т.7. С.558.
- 15 Г.В.Сумаруков. Цитированный источник. С.34-36.
- 16 Г.В.Сумаруков. Цитированный источник. С. 6-7.
- 17 Г.В.Сумаруков. Цитированный источник. С.34-36; 21-65.
- 18 В.И.Прилуцкий, В.М.Бахир. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. ВНИИИМТ. Москва. 1997. С. 59-51.
- 19 В.М.Бахир. Электрохимическая активация. Ч.1. ВНИИИМТ. Москва. 1992. С. 220 - 226.
- 20 Г.А.Домрачев, Д.А.Селиванский, Е.Г.Домрачева с соавт. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды. Журнал структурной химии. 2004. Том. 45. №4. С. 670 – 677.