

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИНАМИКА РЕЛЕЕВСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ СИЛЬНОРАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. Л. В. Беловолова^{а,*}, М. В. Глушков^а

^а Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

* e-mail: est123321@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.

После доработки 19.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

Установлено, что очищенная вода, подвергнутая кратковременному электролизу в электролизере с отдельными ячейками для катода и анода, и приготовленные постепенным разбавлением в 100 раз выше предела Авогадро водные системы на основе 0.2 М растворов хлористого натрия, хлористого калия и ацетона отличаются от исходной воды и друг от друга по электрохимическим параметрам и динамике релаксации интенсивности релеевского светорассеяния после механического возмущения. Сделан вывод, что эти особенности связываются с зависимостью поведения активных форм кислорода и растворенных атмосферных газов от способа обработки и хранения водных систем.

Ключевые слова: активные формы кислорода и воды, сильноразбавленные водные среды, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал, релеевское светорассеяние, электролиз

DOI: 10.1134/S0044453719080028

Известно, что во всех водных системах присутствуют так называемые активные формы кислорода и воды (АФК). Они могут переходить из одной формы в другую и существовать то в виде свободных радикалов, из которых важнейшими являются супероксидный ($O_2^{\bullet-}$), гидроперекисный (OH_2^{\bullet}) и гидроксильный (OH^{\bullet}) радикалы, то в виде соединений, не обладающих электронным спином: озон (O_3), синглетный кислород ($^1O_2^*$) и перекись водорода (H_2O_2) (см. обзоры [1–5]). Перекись водорода является наиболее стабильным и наиболее долгоживущим видом АФК (стационарная концентрация ~ 0.1 мкМ/л и ниже [3, 4]), по изменению содержания которой обычно судят о прошедших процессах возбуждения и разложения молекул воды и растворенных газов. АФК способны взаимодействовать с органическими примесями и ионами металлов [1–6], а также с растворенными атмосферными газами (кислород, углекислый газ и азот) и способствовать образованию других видов ионизированных и свободно радикальных частиц (NO^{\bullet} , NO_2^{\bullet} , $CO_2^{\bullet-}$, $CO_3^{\bullet-}$ и др. [1–9]).

В биологических экспериментах (например, [10–12]) обнаружено, что эффекты, наблюдающиеся в клеточных культурах при повышении со-

держания АФК, проявляются при аналогичных воздействиях на чистую воду, используемую после некоторого времени задержки (минуты и часы) для приготовления питательной среды для этих культур. В биологических системах и “чистой” воде после различных воздействий, влияющих на систему АФК, (например, при электролизе [13], электромагнитном облучении [14], небольшом нагреве [15], при кавитации [16], в турбулентных потоках [17]) после определенного латентного периода проявляются долговременные (часы и сутки) релаксационные процессы, в том числе и колебательного характера. Механизм появления таких состояний невозможно объяснить с точки зрения обычных химических процессов в гомогенных системах. На основе вышеупомянутых и других работ, например [18–24], можно полагать, что такого рода процессы обусловлены особенностями взаимодействия очень сложной системы АФК и растворенных в воде атмосферных газов (с границами раздела фаз: вода – парогазовые микропузырьки и вода – микроколлоиды) и водной средой. Развитие представлений о механизмах таких взаимодействий сдерживается не только трудностями наблюдения за весьма малыми концентрациями АФК, сложностью экспериментирования с открытыми неравновесными системами, чувствительными к малым примесям и рутинным лабораторным проце-

дурам, но и отсутствием достаточно обоснованных моделей наблюдаемых эффектов.

Процессы с участием АФК в воде хорошо изучены в условиях импульсного возбуждения и разложения значительного числа молекул воды (например, [25]), но мало известны в условиях постепенной генерации АФК малыми дозами воздействий, хотя именно в этих условиях обычно наблюдаются долгоживущие неравновесные состояния. Наиболее информативный способ изучения системы АФК в чистой воде – кратковременный электролиз (~2–5 мин) в электролизере с отдельными ячейками для катода и анода, поскольку при этом возможно разделение эффектов окислительных и восстановительных видов АФК без введения дополнительных химических соединений. Как известно, вблизи катода (в катоде) образуются АФК с восстановительной тенденцией, а вблизи анода (в аноде) – с окислительной [26, 27]. Также о состоянии системы АФК можно получать информацию чувствительными электрохимическими и оптическими методами, в частности по ультрафиолетовой флуоресценции и хемилюминесценции, окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП) $E_{\text{ox/red}}$ и его изменению под действием различных факторов [20–22, 27, 28].

В данной работе для изучения физико-химических особенностей поведения системы АФК в различных разбавленных водных средах использовали воду, обработанную в условиях электролиза, а также постепенно разводимые водой химические растворы на основе хлористого натрия, хлористого калия и ацетона. Выбор этих растворов обусловлен разным знаком гидратации ионов Na^+ и K^+ , а молекула ацетона служит удобной моделью для изучения взаимодействия малых гидрофобных молекул (какими являются, например, молекулы O_2 и $\text{O}_2^{\cdot-}$) с водной средой [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дистиллированную воду, дополнительно очищенную на угольном фильтре В-300 и на многоступенчатой водоочистной установке Аквамед-1 ДВС/М1 (Россия). Использовали дважды перекристаллизованные из воды соли NaCl и KCl . Ацетон (“ос. ч.”) очищен фирмой Баум-Люкс. Использовали электроактиватор воды AV-3002 (сила тока при электролизе 0.2–0.7 А, напряжение питания 220 В, частота 50 Гц, потребляемая мощность не более 70 Вт) с разделенными керамическим стаканом катодным и анодным пространствами. В керамический стакан помещаются два анода со специальным химически стойким покрытием, два катода расположены во внешнем сосуде из пищевой пластмассы. ОВП $E_{\text{ox/red}}$ относительно хлорсеребряного

электрода ЭВЛ-1М3.1 измеряли с помощью анализатора жидкости Эксперт-001 (Эконикс-эксперт) с платиновым электродом ЭПВ-1СР в кварцевой колбе объемом 150 мл. Поскольку для чистой воды и сильноразбавленных водных систем ОВП устанавливается медленно, все образцы одинаково перемешивали магнитной мешалкой до установления постоянных значений ОВП (через ~10 мин после помещения образца в измерительную ячейку). После чего открывали заслонку осветителя ОИ-18А с ртутно-кварцевой лампой ДРК-120 и облучали образец (не засвечивая электродов) в кварцевой колбе через выделенное окошко в течение 2 мин на расстоянии от лампы 25 см, не прерывая записи ОВП.

Разница между значениями ОВП в моменты начала и конца облучения – $\Delta E_{\text{ox/red}}$. Все условия опыта поддерживали одинаковыми для всех образцов. Электропроводность (σ) образцов измеряли кондуктометрами фирмы Hanna instruments: UPW HI98309 для особо чистой воды в диапазоне 0–2 мкСм/см с погрешностью 0.1 мкСм/см и DIST WP3 для диапазона 2–1999 мкСм/см с погрешностью 1 мкСм/см. Температуру образцов, хранящихся при одной температуре (23 ± 0.5)°С, контролировали посредством датчика ДКТП-02.4. Спектры флуоресценции и релеевского светорассеяния (РС) записывали под прямым углом к возбуждающему свету с помощью модифицированного спектрально-измерительного комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Россия) в режиме счета фотонов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимическая обработка чистой воды. Очищенную воду с исходной проводимостью 0.2 мкСм/см хранили 4 дня в открытой емкости, прикрытой листом фильтровальной бумаги. За это время ее проводимость повысилась до 1.6 мкСм/см. Перед электролизом ее семь раз перелили из сосуда в сосуд для уравнивания с воздухом, что привело к повышению проводимости до 5 мкСм/см. После 5 минут электролиза (без внесения каких-либо добавок) каждый из полученных образцов делили на два объема. Во всех образцах измеряли рН, σ и РС, а в половине каждого вида образцов дополнительно измеряли $E_{\text{ox/red}}$ и $\Delta E_{\text{ox/red}}$. Все образцы хранили в одинаковых условиях в стеклянных сосудах. Сразу после электролиза для исходной воды, катода и анода значения $E_{\text{ox/red}}$ составляли 270 ± 1 , -127 ± 2 и 621 ± 1 мВ и рН 6.0 ± 0.1 , 9.3 ± 0.1 и 4.3 ± 0.1 соответственно. Для этих систем ультрафиолетовое облучение (УФО) приводило к уменьшению ОВП с $\Delta E_{\text{ox/red}}$ -14 ± 1 , -1 ± 1 и -47 ± 2 мВ для исходной воды, катода и анода соответственно.

Значения σ образцов сразу после электролиза, а также в течение двух последующих суток пред-

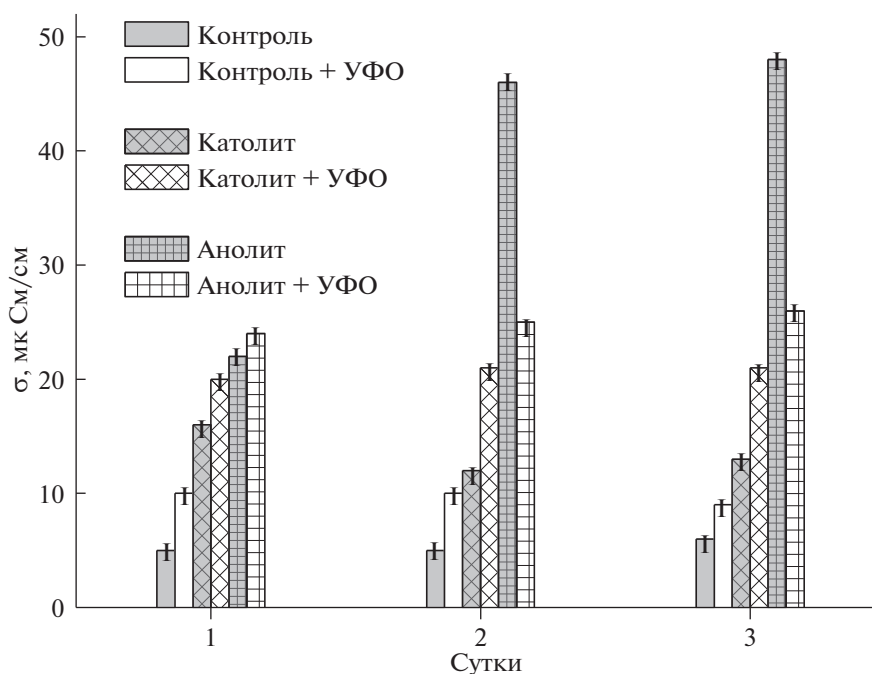


Рис. 1. Электропроводность образцов (σ) очищенной воды после 5 мин электролиза исходно и в течение последующих двух суток (Хранение образцов в открытых сосудах).

ставлены на рис. 1. Можно видеть, что электролиз приводит к значительному изменению состояния водной системы и ее чувствительности к УФО. $\Delta E_{\text{ox/red}}$ характеризует состояние системы АФК в момент облучения и может иметь разный знак в зависимости от ее текущего состояния [22]. В данной системе УФО резко уменьшило $E_{\text{ox/red}}$ анолита, т.е. привело к генерации восстановителей, в то время как в католите заметного влияния УФО не наблюдалось. В результате электролиза значительно (в $\sim 3-4$ раза) возросла σ как католита, так и анолита по сравнению с исходной водой, что свидетельствует о генерации ионных форм разных соединений в той и другой системе. При этом разные величины $\Delta E_{\text{ox/red}}$ при УФО указывают на различное состояние систем АФК этих образцов.

Наиболее драматичные изменения σ происходят в необлученном анолите (рис. 1). Через сутки в нем наблюдается скачкообразное увеличение σ более чем вдвое, в то время как в анолите после УФО изменения со временем не существенны.

Высокие разведения химических растворов

Приготовление образцов. На основе разных химических растворов готовили системы высокого разведения, в которых уже может не содержаться ни одной молекулы исходного химического соединения. Для приготовления 15-го сотенного разведения (100-кратное разведение, повторен-

ное 15 раз) исходно 0.2 М растворов хлористого натрия хлористого и ацетона (NaCl-15С, KCl-15С и C₃H₆O-15С соответственно) использовали три одинаковые стеклянные пробирки объемом 20 мл и три одинаковых бюкса. Для разведения в 100 раз отбирали автоматической пипеткой по 20 мкл каждого раствора и переносили в соответствующую пробирку, куда добавляли по 2 мл очищенной воды, закрывали притертыми пробками и встряхивали все три пробирки в одной руке в течение 1 минуты (частота ~ 1 Гц, амплитуда ~ 50 см). После этого содержимое каждой пробирки выливали в соответствующий бюкс, из которого затем вновь отбирали 20 мкл для последующего разведения, а остаток образца выливали. Предпоследнее и последнее разведение готовили в большем объеме для проведения необходимых измерений.

Измерения величин σ и ОВП исходной воды и образцов 15С разведения до и после УФО проводили сразу после приготовления образцов на воде, очищенной в день эксперимента. Ее σ сразу после очистки составляла 0.2 мкСм/см, но постепенно повышалась из-за насыщения атмосферными газами. На рис. 2 представлены величины $E_{\text{ox/red}}$ для каждой из систем до и после УФО, а также значения σ и рН.

Как видно из рис. 2, образцы заметно различаются по исходным значениям $E_{\text{ox/red}}$, $\Delta E_{\text{ox/red}}$ и рН, а УФО приводит к разным значениям параметров для всех образцов. В данном эксперименте под

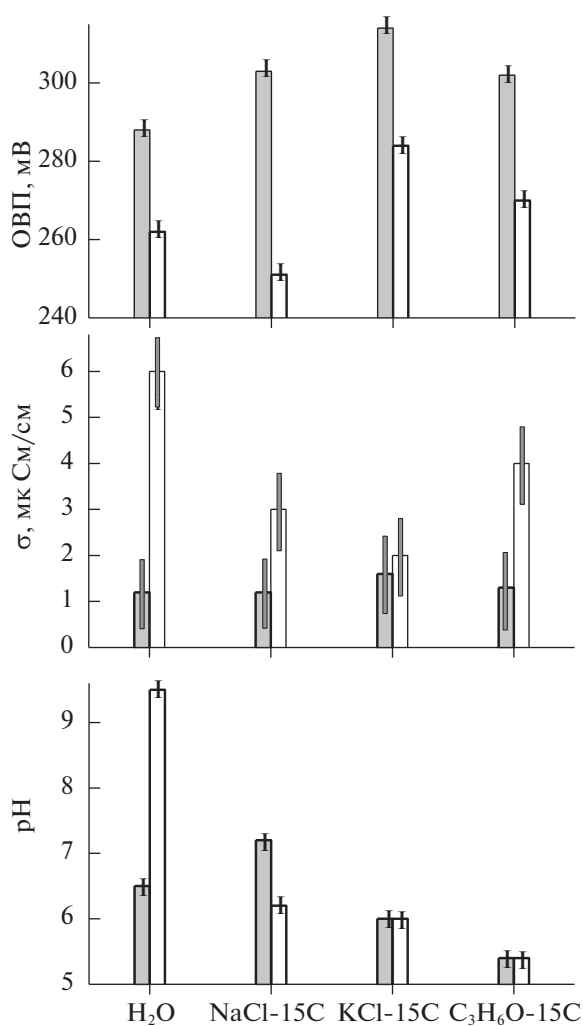


Рис. 2. Значения ОВП, электропроводности и pH образцов NaCl-15C, KCl-15C и C₃H₆O-15C сразу после приготовления до УФО (столбцы окрашенные) и после УФО (столбцы без окраски).

действием УФО значение $E_{\text{ox/red}}$ всех образцов уменьшается, т.е. при облучении генерируются восстановительные формы АФК, но в различной степени.

В аналогичном эксперименте параллельно с приготовлением NaCl-15C, готовили 15C разведение воды водой (H₂O-15C) со встряхиванием в одной руке обеих пробирок (рис. 3). В этом опыте использовали воду из того же исходного объема, (хранящегося в закрытой колбе) что и ранее, но через двое суток после предыдущего эксперимента. В качестве исходного использовали тот же образец 0.2 М раствора NaCl. Каждый из вновь приготовленных образцов 15C разведения разделяли на два объема, один из которых подвергали воздействию УФО. Величины σ этих образцов и контрольной воды в течение трех суток наблюдения представлены на рис. 3.

Можно видеть, что образец H₂O-15C имеет значительные отличия по всем параметрам от исходной воды. В то же время он заметно отличается от NaCl-15C по σ сразу после приготовления и ее изменению со временем (при хранении в закрытом сосуде).

Динамика РС. В серии работ разных авторов показано, что после электролиза [13, 21], облучения ультрафиолетом [18, 20], или светом лазера в полосах поглощения кислорода [14, 29] в чистой воде и сильноразбавленных водных системах имеют место колебания оптических параметров, возникающие через определенное время после окончания воздействия и наблюдаемые в течение многих часов или суток. Эти колебания обусловлены процессами с участием АФК [14, 15, 20, 24, 29] и обычно регистрируются чувствительными люминесцентными методами [18, 20–24]. В процессах такого рода происходят колебания интенсивности РС на длине волны 260 нм, соответствующей полосам поглощения анион-радикала супероксида [5] и ацетона [23].

При изучении динамики РС были проведены предварительные эксперименты по выявлению наиболее информативных условий записи сигналов (механическое воздействие на образец перед измерением динамики РС, время накопления сигнала, частота дискретизации, длительность записи и др.), а также наиболее значимых параметров при анализе числовых рядов, отражающих кинетику наблюдаемых процессов. Кинетические зависимости были обработаны методами фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [30] с использованием расчетных программ [31, 32]. Для учета параметров фоновых составляющих сигнала использовали сухую измерительную кювету (“фоновая кювета”), поставленную в кюветное отделение под таким углом к возбуждающему свету, чтобы регистрируемый сигнал рассеянного света имел примерно такую же интенсивность, как и измеряемый в опыте.

Метод ФШС – общий феноменологический подход к извлечению информации, содержащейся в сложных хаотических сигналах – временных последовательностях динамических переменных $V(t)$, где t – время [30]. Такие сигналы фиксируются через каждый временной промежуток $\Delta t = T/N$ (T – временной интервал, на котором записывается сигнал, N – число членов временного ряда), который определяет частоту дискретизации $f_d = 1/\Delta t$.

Вводимые в ФШС параметры “привязываются” к базовому для статистической физики образу автокорреляционной функции (используем за-

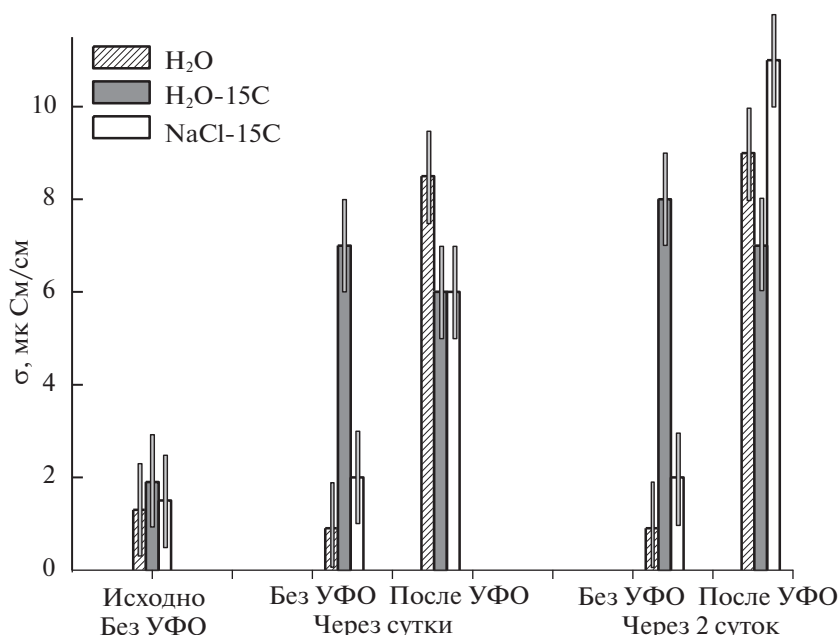


Рис. 3. Электропроводность исходной воды, H₂O-15C и NaCl-15C в течение двух суток после электролиза без облучения и с УФО, проведенном сразу после приготовления образцов.

пись в интегральном виде; все ФШС-соотношения в дискретной форме представлены в [30–33]):

$$\psi(\tau) = \frac{1}{T - \tau} \int_0^{T-\tau} V(t)V(t + \tau)dt = V(t)V(t + \tau)_{T-\tau}, \quad (1)$$

где τ – параметр временной задержки, полагаем $0 \leq \tau \leq T_M$ ($T_M \leq T/2$). Введенная процедура усреднения означает, что все характеристики, которые можно извлечь при анализе зависимостей $\psi(\tau)$, следует рассматривать как средние по указанному интервалу. Для выявления информации, заключенной в $\psi(\tau)$ (полагаем $\langle V(t) \rangle = 0$), следует анализировать некоторые преобразования (“проекции”) этой функции, а именно, косинус-преобразование $S(f)$ (f – частота):

$$S(f) = 2 \int_0^{T_M} V(t)V(t + \tau)_{T-\tau} \cos(2\pi f\tau) d\tau \quad (2)$$

и разностные моменты (переходные “структурные” функции Колмогорова) $\Phi^{(2)}(\tau)$ второго порядка:

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \left\langle [V(t) - V(t + \tau)]^2 \right\rangle_{T-\tau}. \quad (3)$$

Методика обработки исходного сигнала $V(t)$ с выявлением информации как о ФШС-параметрах хаотической динамики, так и о наборе реализующихся специфических, “резонансных” частот, приведена в [30–33]. Здесь мы укажем только, что разделение спектральной $S(f)$ зависимости на хаотические и резонансные составляющие осуществляется на основе исключения хаотической

составляющей спектра $S_c(f)$ из модуля зависимости $\log S(f) - \lg f$, построенной на основе экспериментально измеренного временного ряда $V(t)$, с использованием процедур нелинейного метода наименьших квадратов.

Для выявления эффектов нестационарности [30, 34, 35] в анализируемых процессах изучаются временные зависимости факторов нестационарности (ФН). ФН отражают динамику изменений функций $\Phi^{(2)}(\tau)$ при последовательном смещении пробного интервала $[t_k, t_k + \Delta T]$, где $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ и $t_k = k\Delta t$, по всей длине T имеющегося экспериментального ряда данных ($t_k + \Delta T \leq T$). Моменты t_c наиболее резких изменений ФН обычно связываются с происходящими в исследуемых открытых системах структурными перестройками. Временные зависимости ФН [34, 35] рассчитываются на основе выражений:

$$C(t_k) = 2 \frac{Q_k - P_k}{Q_k + P_k} \frac{\Delta t}{\Delta T}, \quad (4)$$

где

$$Q_k = \frac{1}{\alpha(\Delta T)^2} \int_0^{\alpha\Delta T} d\tau \int_{t_k}^{t_k+\Delta T} [V(t) - V(t + \tau)]^2 dt,$$

$$P_k = \frac{1}{\alpha(\Delta T)^2} \int_0^{\alpha\Delta T} d\tau \int_{t_k}^{t_k+\Delta T-\Delta t} [V(t) - V(t + \tau)]^2 dt.$$

Здесь было учтено, что зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$ надежно рассчитываются лишь для области $[0, \alpha\Delta T]$

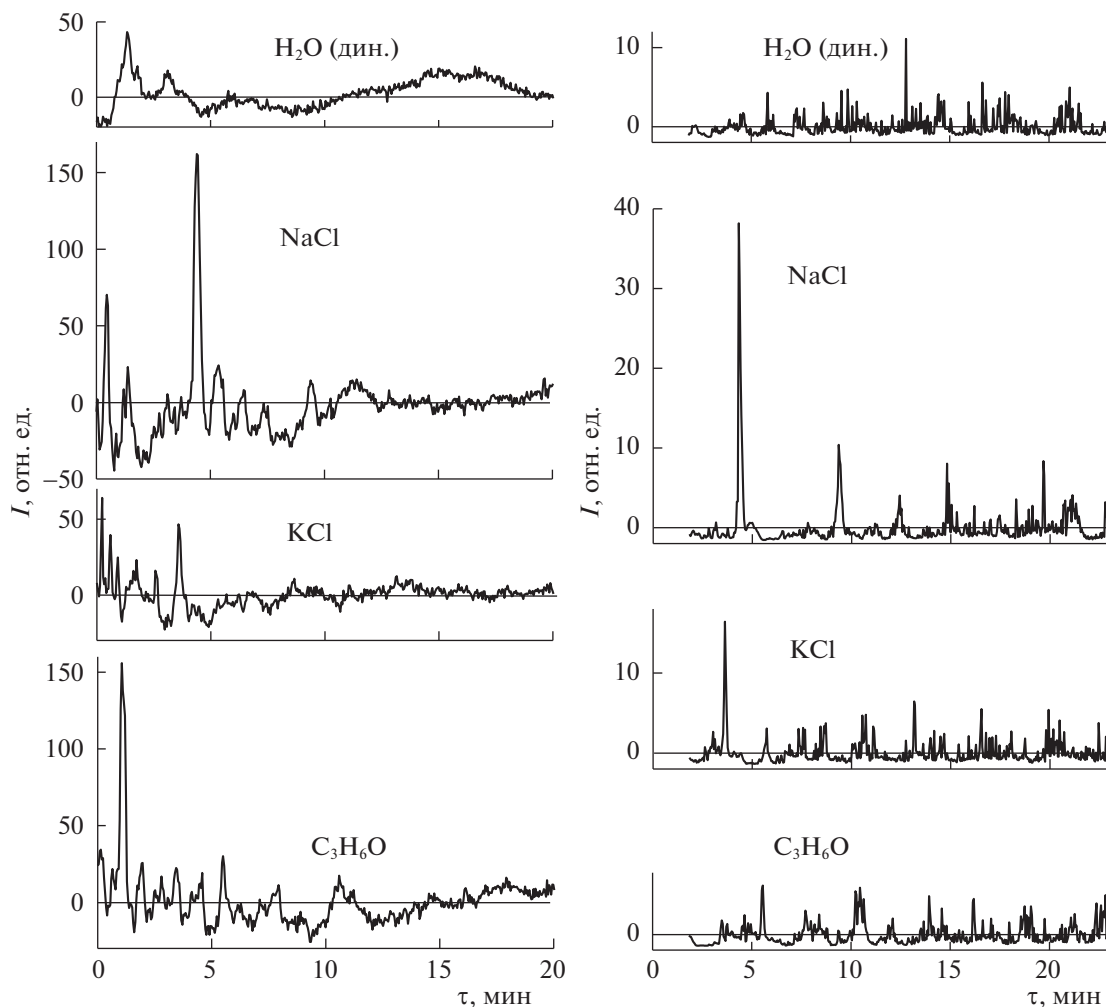


Рис. 4. Кинетики интенсивности (I) РС динамизированной воды и одновременно приготовленных образцов NaCl-15C, KCl-15C и C_3H_6O -15C (слева) и соответствующие кинетики для ФН (справа) с интервалом усреднения $\Delta T = 40$ и временем дискретизации 2.75 с.

($\alpha < 0.5$) изменения аргумента τ , составляющей менее половины интервала усреднения ΔT .

Опыт показал, что наиболее информативные результаты исследований динамики РС в водных системах можно получить при одинаковом механическом воздействии на них перед проведением эксперимента. Это может быть неоднократное переливание из пробирки в пробирку, встряхивание с одинаковой частотой и амплитудой, механическое перемешивание в измерительной кювете. Такая обработка резко усиливает проявление идущих в воде релаксационных процессов, характер которых зависит от состояния системы АФК в данный промежуток времени. В данных системах колебания РС медленно (в течение 1–2 часов) затухают, поэтому параметры РС рассматривали на наиболее информативном начальном участке кинетической кривой из 500 точек числового ряда с

интервалом усреднения $\Delta T = 40$ и временем дискретизации сигнала 2.75 с.

Методика. Перед измерением кинетики РС каждый из водных образцов встряхивали в пробирке подобно тому, как это описано выше после каждого разведения. Исходную воду, подвергнув такому встряхиванию, назвали динамизированной и использовали в оптических экспериментах в качестве контроля (кинетика исходной воды практически не отличалась от нулевой линии).

На рис. 4 (слева) приведены экспериментальные временные зависимости интенсивности РС ($\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{obs}} = 260$ нм) для динамизированной воды и одновременно приготовленных образцов NaCl-15C, KCl-15C и C_3H_6O -15C, полученные при вычитании постоянного тренда и записи относительно средних значений, принятых за нулевую линию. На рис. 4 справа представлены вычислен-

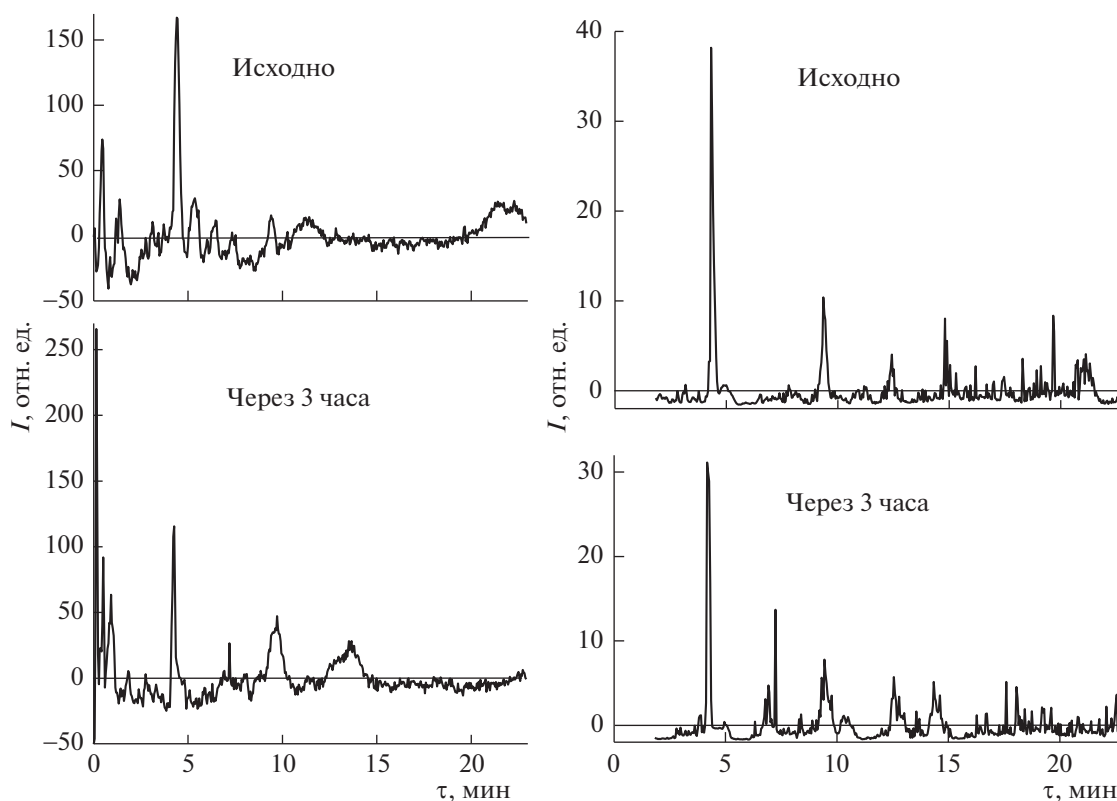


Рис. 5. Кинетики интенсивности РС независимых образцов NaCl-15C с 3-часовым промежутком во времени измерения (с вычетом постоянного тренда и приведенные к одному масштабу — слева), и справа — соответствующие кинетики ФН с $\Delta T = 40$ и временем дискретизации 2.75 с.

ные временные зависимости для ФН, пиковые значения которых показывают моменты скачкообразных структурных перестроек в рассматриваемых системах. На рис. 5 слева показаны кинетические зависимости для двух независимых образцов NaCl-15C, отобранных из одного сосуда в различные моменты времени с промежутком в 3 ч. Справа на рис. 5 приведены соответствующие зависимости для ФН. Анализ числовых рядов ФН, проведенный методами ФШС по формулам (1)–(4) для воды, обработанной электролизом, и систем 15C разведения, показал наличие определенных частот скачкообразных перестроек (всплесков интенсивности РС) рассматриваемых систем. В то время как в исходной (не динамизированной) воде в аналогичных условиях резких перестроек не обнаружено. В образцах NaCl-15C, KCl-15C и C_3H_6O -15C проявлены одни и те же наборы частот перестроек с периодами порядка нескольких мГц, но с заметным различием по параметрам ФШС, интенсивностям и соотношению амплитуд разных компонент. Запись кинетики РС в разное время после приготовления образцов показала, что в каждом из этих образцов наблюдаются свои ритмы изменения интенсивности хаотической и упорядоченной компонент сигнала и соотношения амплитуд проявленных частот

скачкообразных изменений. Так для двух образцов NaCl-15C, РС которых записывалось с трехчасовым промежутком времени и отобранных из одного сосуда, в зависимостях ФН наблюдается один и тот же набор основных частот (3.2; 6.2; 9.5; 12.7 мГц) с разными соотношениями амплитуд — 1 : 1 : 0.7 : 0.5 и 0.7 : 1.3 : 0.5 : 0.6.

Из рис. 1 можно видеть, что через сутки после электролиза в анолите наблюдается скачкообразное увеличение σ , сохраняющееся, по крайней мере, в течение двух суток. Заметное увеличение σ анолита через сутки после приготовления можно объяснить разложением на радикалы накопленной H_2O_2 и стабилизацией зарядов границами раздела фаз [13, 20, 22, 29]. Можно полагать, что значительная часть образовавшихся зарядов в анолите адсорбируется на поверхности стеклянного сосуда, поскольку новое наливание чистой воды в сосуд после удаления анолита приводит к заметному увеличению ее проводимости. На эти процессы значительное влияние оказывает УФО анолита.

Известно [1, 14, 20–22, 29], что вода с растворенными атмосферными газами и всегда присутствующими в ней АФК — открытая неравновесная система, постоянно обменивающаяся с окру-

жением веществом и энергией, в результате чего в ней самопроизвольно или под действием внешних факторов могут возникать колебания релаксационного типа. В такой системе в зависимости от ее исходного состояния могут быть довольно длительные моменты относительной устойчивости (в “чистой” воде — несколько часов) и хорошо воспроизводимых результатов внешних воздействий. В некоторые моменты времени эта система скачкообразно переходит в иное состояние [1, 14, 20–22, 29]. Вблизи критических условий перехода чувствительность к внешним воздействиям и внутренним флуктуациям значительно возрастает и может иметь противоположные знаки ответа на одно и то же воздействие. Такое поведение системы АФК в водных средах необходимо учитывать во всех экспериментах с сильноразбавленными водными средами.

Разбавление выше предела Авогадро химических систем дает результаты, подобные наблюдаемым в электрохимически обработанных образцах. Это указывает на активацию системы АФК в результате последовательного разбавления и встряхивания, причем для исходно разных химических растворов система АФК оказывается в разных состояниях. В данной работе образцы высокого разведения химических систем готовили одновременно; их одинаково разбавляли и встряхивали в одной руке, что позволило выявить различие в их электрохимических параметрах, обусловленное разным характером взаимодействия первоначально присутствующих в воде химических соединений с водным окружением. Это позволяет утверждать, что процедура постепенного разведения и встряхивания влияет на концентрацию (и/или подвижность) электрически заряженных соединений в системе.

В экспериментах с РС обнаружилось, что помимо выявленных по ФН частот резких перестроек 15С-систем, в каждой из них имеет место различный характер чередования упорядоченных и хаотических колебаний, возможно зависящих от момента начала записи кинетики. Наша аппаратура не позволяет наблюдать за этими процессами одновременно во всех системах. Проявление во всех образцах близких частот перестроек, хотя и с разной интенсивностью и разными соотношениями амплитуд компонент спектра фиксируемых флуктуационных сигналов РС в зависимости от момента наблюдения и происхождения системы, позволяет предположить наличие общей причины в возникновении таких частотных характеристик. Поиск этой причины требует особого подхода к организации эксперимента с учетом вышеуказанных особенностей системы АФК и находится вне рамок настоящей работы.

Авторы выражают глубокую благодарность С.Ф. Тимашеву за консультации в применении

методов ФШС, предоставление расчетных программ, обсуждение результатов и ценные критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voelikov V.L.* // Rivista di Biologia. 2010. V. 103. № 2–3. P. 321.
2. *Афанасьев И.Б.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 6. С. 977.
3. *Fridovich I.* // Annu. Rev. Biochem. 1995. V. 64. P. 97.
4. *Фум Х.* Фотосенсибилизированное окисление и синглетный кислород. Биологические следствия в сб. “Свободные радикалы в биологии”, ред. У. Прайор, М.: Мир, 1979. С. 96.
5. *Nosaka Y., Nosaka A.Y.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 17. P. 11302.
6. *Fee J.A., Valentine J.S.* Chemical and Physical Properties of Superoxide, in Superoxide and Superoxide Dismutases, ed. A.M. Michelson, J.M. McCord, I. Fridovich. L., N.-Y., S.-F.: Ac. Pr., 1977. P. 19.
7. *Стенуро И.И., Адамчук Р.И., Стенуро В.И.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 5. С. 773.
8. *Pacher P., Beckman J.S., Liaudet L.* // Physiol. Rev. 2007. V. 87. № 1. P. 315.
9. *Aristova N.A., Ivanova I.P., Trofimova S.V. et al.* Mechanisms of chemiluminescence in Fenton reaction. Preprint SINP. M.: MSU 2011 – 12/876.
10. *Kosenko E.A., Kaminsky Yu.G., Stavrovskaya I.G. et al.* // FEBS Lett. 1997. V. 410. № 2–3. P. 309.
11. *Саакян И.Р., Гогвадзе В.Г., Супота Т.В. и др.* // Биофизика. 1998. Т. 43. № 4. С. 580.
12. *Valko M., Leibfritz D., Moncol J. et al.* // Int. J. Biochem. Cell Biol. 2007. V. 39. P. 44.
13. *Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И.* // Биофизика. 2001. Т. 46. № 3. С. 389.
14. *Гудков С.В., Карп О.Э., Гармаш С.А. и др.* // Биофизика. 2012. Т. 57. № 1. С. 5.
15. *Брусков В.И., Масалимов Ж.К., Черников А.В.* // ДАН. 2001. Т. 381. № 2. С. 262.
16. *Маргулис М.А.* // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 263.
17. *Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.* // Докл. АН. 1993. Т. 329. № 2. С. 186.
18. *Лобышев В.И., Рыжиков Б.Д., Шихлинская Р.Э.* // Биофизика. 1998. Т. 43. № 4. С. 710.
19. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Докл. АН. 1999. Т. 366. № 4. С. 493.
20. *Belovolova L.V., Vinogradov E.A., and Glushkov M.V.* // Phys. Wave Phenom. 2013. V. 21. № 3. P. 190.
21. *Belovolova L.V., Glushkov M.V., Timashev S.F.* // Ibid. 2015. V. 23. № 2. P. 105.
22. *Belovolova L.V., Glushkov M.V., Vinogradov E.A.* // Biophysics. 2014. V. 59. № 4. P. 524
23. *Belovolova L.V., Glushkov M.V., Vinogradov E.A.* // Ibid. 2011. V. 56. № 2. P. 181.
24. *Воейков В.Л., Колдунов В.В., Кононов Д.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1579.
25. *Bessasson R.V., Land E.J., Truscott T.G.* Flash Photolysis and Pulse Radiolysis. Oxford: Pergamon Press, 1983.

26. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. С. 593.
27. Решетняк А.В., Блажейовски Е. Электрохимическое генерирование люминесценции. В сб. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. М., 2008. С. 6.
28. Корниенко В.Л., Чаенко Н.В., Корниенко Г.В. Непрямое электрохимическое окисление органических веществ активными формами кислорода. В сб. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. М.: Электролиз, 2008. С. 147.
29. Gudkov S.V., Bruskov V.I., Astatheev M.E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 115. P. 7693.
30. Timashev S.F. Flicker-Noise Spectroscopy. Information in Chaotic Signals. М.: Fizmatlit, 2007 [in Russian].
31. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Misurkin P.I., Lakeev S.G. // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. № 4. 041128-1-17. <http://arxiv.org/abs/1004.0235>
32. Polyakov Yu.S., Neilsen J., Timashev S.F. // Astron. J. 2012. V. 143. № 6. P. 148 (2012). doi:10.1088/0004-6256/143/6/148; arXiv:1204.3690v1 [astro-ph.IM]
33. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. Пер. с англ. Ф.М. Израйлева, М.И. Малкина, А.М. Реймана / Под ред. А.В. Гапонова-Грехова, М.И. Рабиновича. М.: Мир, 240 с.
34. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Lakeev S.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 10. P. 1807.
35. Litak G., Polyakov Yu.S., Timashev S.F., Rusinek R. // Physica A. 2013. V. 392. P. 6052.