УДК 532.74
DOI: 10.17223/24135542/17/4

Г.Н. Сидоренко[1], Б.И. Лаптев[1], Н.П. Горленко[2], Т.Д. Кочеткова[3], Л.В. Антошкин[4]

[1] *Nove tehnologije d.o.o. (г. Любляна, Словения)*
[2] *Томский государственный архитектурно-строительный университет (г. Томск, Россия)*
[3] *Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия)*
[4] *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск, Россия)*

Вариабельность свойств воды и водосодержащих систем при различных внешних воздействиях

Вода и водосодержащие системы являются весьма чувствительными к внешним воздействиям различной природы. Известно, что обработка таких объектов даже низкоэнергетическими полями может существенно изменить их физико-химические свойства. Исследования в этом направлении позволят как минимум оптимизировать различные технологические процессы с применением водосодержащих систем. В работе методами диэлектрометрии, термометрии и резонансного метода получены экспериментальные данные об электрических свойствах воды и водно-солевых растворов хлорида натрия различной концентрации. Показано, что при внешних тепловом, магнитном воздействиях, варьировании концентрации водного раствора хлорида натрия, изменении частоты реактивного тока, ориентирующем влиянии поверхности твердого тела наблюдаются немонотонные изменения в структурно-энергетическом состоянии воды и водосодержащих объектов. Наблюдаемые эффекты обусловлены надмолекулярной перестройкой сложноорганизованной системы.

Ключевые слова: *вода, водосодержащие объекты, диэлектрометрия, термометрия, добротность колебательного контура, надмолекулярные структуры, ассоциат, гидратация.*

Введение

В последние годы значительно увеличилось количество исследований, направленных на изучение изменений свойств воды при различных воздействиях [1–5]. Среди них имеется относительно небольшое число работ, направленных на оценку механизмов изменения надмолекулярных свойств воды и водосодержащих систем при внешних воздействиях, а также влияния этих изменений на различные технологические процессы и процессы, протекающие в живых системах [6–9]. Изучение же механизмов изменения свойств воды и водосодержащих систем позволит более эффективно управлять технологическими процессами и оптимизировать процессы, протекающие в живых системах.

Современный взгляд на структуру воды заключается в том, что в воде существует сложная структурная организация, образованная молекулами, соединенными водородными связями [1, 4, 10], а структура водного раствора определяется взаимодействиями, осуществляемыми в растворе между атомами, ионами и молекулами [4, 5]. При этом в воде и ее растворах происходит непрерывное образование и разрушение ассоциатов молекул воды – кластеров [10–12]. Кластер воды минимального размера состоит из шести молекул [13]. Гигантские гетерофазные кластеры воды (ГГКВ) имеют размер до 100 мкм [10, 11], а время их жизни составляет от 10^{-11} до 1 с и более.

Показано, что размеры кластеров воды зависят от температуры, концентрации растворов, воздействия магнитного поля и других факторов [6].

Известно, что молекулы воды находятся в непрерывном тепловом движении, т.е. при изучении структуры воды и водных растворов говорить о конкретном положении отдельных молекул (диполей) воды относительно друг друга можно лишь в интервале времени менее 10–13 с. Важно отметить, что при постоянных термодинамических условиях структура воды воспроизводится. Это позволяет при использовании неразрушающих методов исследования при различных воздействиях оценивать структуру воды, обусловленную изменением соотношения и подвижности «свободных» диполей воды, находящихся в кластерах воды, в гидратных образованиях ионов и т.д. [15–17].

С учетом этого в последние годы на основе новых конструкций емкостных измерительных ячеек разработан новый и практически легко реализуемый подход к оценке структуры воды и водосодержащих систем на основе измерений сверхмалых плотностей реактивных токов (от 10 до 100 нА/см^2 на различных частотах (от 100 Гц до десятков мГц) [15–18]. Этот подход является единственным из известных способов, который позволяет оценивать влияние подвижности «свободных» (более подвижных) и «связанных» в различных образованиях (менее подвижных) диполей воды на величину реактивного тока в исследуемых объектах и, соответственно, оценивать уровень организации воды и водных растворов в исследуемых объектах.

Цель работы – оценка надмолекулярных механизмов изменения свойств воды и водосодержащих систем при различных воздействиях, а также оценка влияния таких изменений на различные технологические процессы и процессы, протекающие в живых системах.

Материалы и методы исследования

В опытах исследованы дистиллированная вода с проводимостью от 1,2 до 2 мкСм/см и водные растворы хлорида натрия в концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ М при температуре 20°С.

Первая измерительная ячейка (рис. 1, *А*) включает стеклянную емкость прямоугольной формы с размерами 12 × 9,5 × 15 см, в которую помещают

исследуемые жидкости, а также две изолированные от жидкости обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 60 см^2 каждая). Одна обкладка конденсатора (*3*) из немагнитного материала расположена под дном первой емкости, а вторая обкладка конденсатора (*3*) – на дне второй емкости. При этом обкладки находятся на удалении от стенок и дна емкости более чем на 1 см.

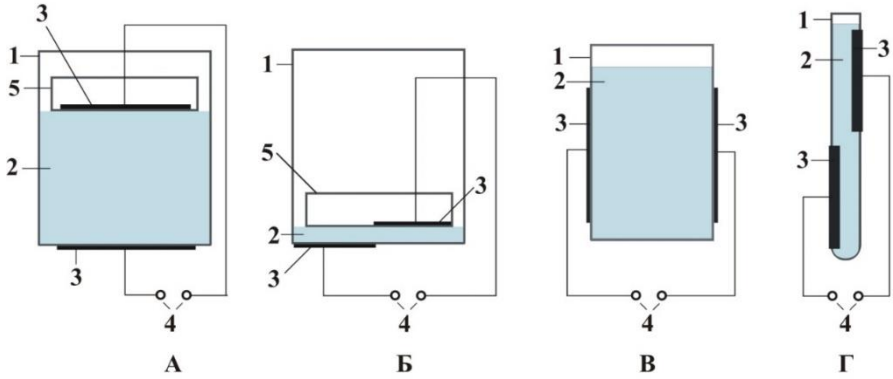

Рис. 1. Схемы измерительных ячеек для оценки изменений электрической емкости и добротности колебательного контура воды и водосодержащих систем: *1* – стеклянная емкость для исследуемой жидкости; *2* – исследуемая жидкость; *3* – обкладки конденсатора из немагнитного материала без непосредственного контакта с изучаемой жидкостью; *4* – клеммы для подключения сигнала от генератора синусоидальных колебаний; *5* – вторая стеклянная емкость с плоским дном

Вторая измерительная ячейка (рис. 1, *Б*), включает стеклянную емкость с плоским дном с размерами 12 × 9,5 × 15 см. Для создания тонкого слоя жидкости в первую емкость (*1*) вкладывают вторую стеклянную емкость (*2*), также с плоским дном, а исследуемая жидкость (*3*) находится между двумя стеклянными поверхностями емкостей. Для уменьшения влияния на параметры жидкостей материалов различной природы измерительная ячейка изготовлена из одного листа стекла. Одна обкладка конденсатора (*3*) из немагнитного материала площадью 26 см^2 расположена под дном первой емкости, а вторая обкладка конденсатора (*3*) площадью 26 см^2 из немагнитного материала – на дне второй емкости. При этом обкладки на измерительной ячейке смещены относительно друг друга в параллельных плоскостях и не имеют поверхности, расположенной напротив друг друга. Для оценки влияния поверхности на структуру растворов был использован разработанный нами ранее [7] для оценки структуры воды и водосодержащих систем коэффициент $К_{S2}$:

$$К_{S2} = \frac{C_1^2}{C_{10}C_{3000}},$$

где C_1, C_{10} и C_{3000} – значения электрических емкостей жидкости на частотах 1, 10 и 3 000 кГц.

Третья измерительная ячейка (рис. 1, *В*) включает стеклянную емкость прямоугольной формы с размерами 7 × 7 × 13 см, в которую помещают исследуемые жидкости, а также две изолированные от жидкости обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 30 см^2 каждая), расположенные на расстоянии 7 см друг от друга. При этом обкладки конденсатора удалены от стенок и дна емкости более чем на 1 см.

Четвертая измерительная ячейка (рис. 1, *Г*) включает стандартную стеклянную пробирку диаметром 20 мм и длиной 200 мм, на которой размещены две обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 22 см^2 каждая). При этом обкладки конденсатора смещены относительно друг друга в параллельных плоскостях и не имеют поверхности, расположенной напротив друг друга.

Указанное выше расположение обкладок конденсатора и их площадь позволяют снизить напряженность электрического поля в жидкости, а также уменьшить электрическую емкость между обкладками конденсатора измерительных ячеек и плотность тока до 70–200 нА/см^2.

Для оценки динамики снижения температуры при охлаждении жидкостей от 46 до 29°С их предварительно нагревали до 75°С, а затем помещали в пробирку или в сосуды емкостью 100 и 500 мл (рис. 2).

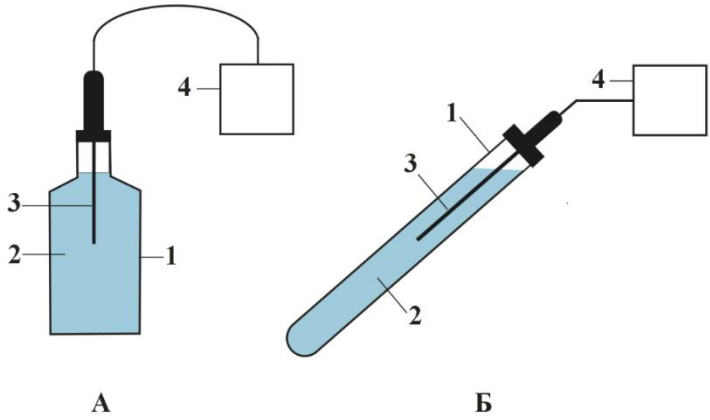

Рис. 2. Схемы измерительных ячеек, используемых для измерения времени нагревания и охлаждения воды и водных растворов:
А – стеклянный сосуд; *Б* – пробирка; *1*– стеклянная емкость; *2* – исследуемая жидкость; *3* – погружной датчик температуры; *4* – цифровой термометр GTH 175/Pt

Жидкости в пробирке охлаждались на воздухе (при этом для снижения влияния тепловой конвекции на динамику снижения температуры пробирку наклоняли под углом 45°), жидкости в сосуде емкостью 500 мл охлаждались с использованием вентилятора. Для оценки динамики снижения и повышения температуры жидкостей в сосуде емкостью 100 мл их предварительно нагревали до 75°С, а затем охлаждали путем помещения сосуда в водопроводную воду с температурой (3 ± 1)°С. Для оценки динамики

повышения температуры жидкостей их нагревали от 20 до 46°С путем погружения сосуда в водопроводную воду с температурой (75 ± 2)°С.

Температуру жидкостей измеряли с использованием цифрового термометра GTH 175/Pt с разрешением 0,1°С. Время изменения температуры на 1°С составляло не менее 40 с.

Для оценки динамики снижения или повышения температуры рассчитывали относительное время снижения или повышения температуры (в %) по следующей формуле:

$$\Delta T_i(\%) = \frac{\Delta t_i - \Delta t_{i-1}}{t_i} \cdot 100,$$

где T_i(%) – относительное изменение температуры в процентах при i градусах; Δt_i – время изменения температуры на 1 градус при температуре t_i; Δt_{i-1} – время изменения температуры на 1 градус при температуре (t_i – 1). Температуры изменяются в градусах Цельсия.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Ниже приведены примеры изменений электрических и других параметров воды и водосодержащих сред при различных воздействиях. Так, при температуре 20°С с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц и расстоянии между электродами 100 мм электрическая емкость дистиллированной воды монотонно и многократно (до 24% от исходного уровня, $P < 0{,}001$) снижается (рис. 3, *Б*). Следует отметить, что уже при частоте 10 кГц емкость достоверно уменьшается по сравнению с частотой 1 кГц ($P < 0{,}001$). При дальнейшем повышении частоты от 100 до 3 000 кГц электрическая емкость практически не снижается.

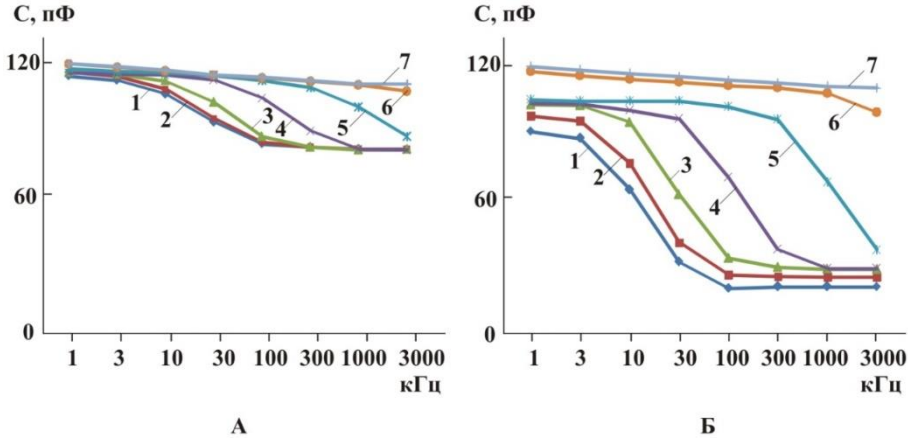

Рис. 3. Изменение электрической емкости дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl:
1 – дистиллированная вода; *2, 3, 4, 5, 6* и *7* – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М соответственно; *А* – расстояние между пластинами конденсатора 1 см; *Б* – расстояние между пластинами конденсатора 10 см

При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах (рис. 4, *Б*). Показано, что при повышении концентрации раствора хлорида натрия происходит частичное разрушение кластерной структуры воды [4, 14], что в проведенном исследовании, очевидно, и проявляется в повышении подвижности диполей воды и, соответственно, в возрастании электрической емкости.

При расстоянии между пластинами конденсатора 10 мм с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц и электрическая емкость дистиллированной воды также монотонно снижается (рис. 3, *А*), но лишь до 73,7% от исходного уровня ($P < 0{,}001$). При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное (но менее выраженное, чем в опытах при расстоянии между пластинами конденсатора 100 мм) увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах (рис. 4, *А*).

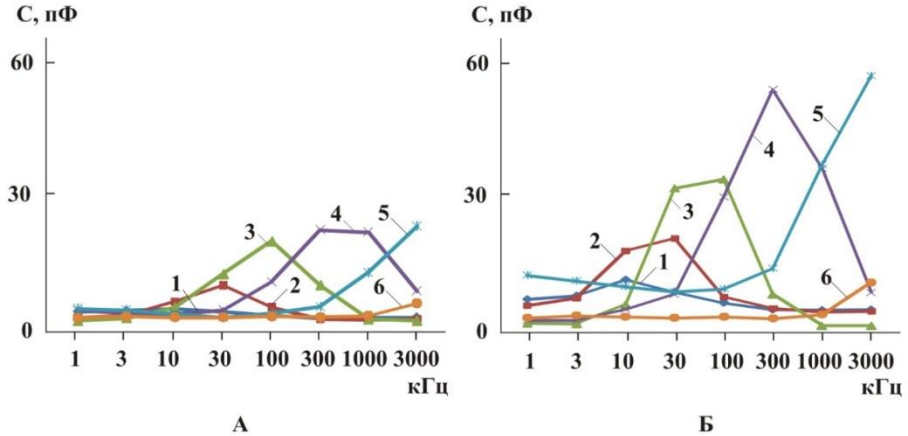

Рис. 4. Относительное изменение электрической емкости дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl: *1* – $1{\cdot}10^{-6}$ М раствор по сравнению с дистиллированной водой; *2* – $1{\cdot}10^{-5}$ М раствор по сравнению с $1{\cdot}10^{-6}$ М раствором; *3* – $1{\cdot}10^{-4}$ М раствор по сравнению с $1{\cdot}10^{-5}$ М раствором; *4* – $1{\cdot}10^{-3}$ М раствор по сравнению с $1{\cdot}10^{-4}$ М раствором; *5* – $1{\cdot}10^{-2}$ М раствор по сравнению с $1{\cdot}10^{-3}$ М раствором; *6* – $1{\cdot}10^{-1}$ М раствор по сравнению с $1{\cdot}10^{-2}$ М раствором; *А* – расстояние между пластинами конденсатора 1 см; *Б* – расстояние между пластинами конденсатора 10 см

С учетом малой плотности токов на электродах (менее 80 нА/см^2) отмеченная выше динамика емкости дистиллированной воды может быть обусловлена известными данными о том, что в ней диполи воды связаны в надмолекулярных структурах (ассоциатах, кластерах), имеющих значительные размеры и достаточно выраженные различия на своих внешних границах [10–12]. В этих условиях при низких частотах тока (1–30) кГц основная часть диполей ориентируется относительно силовых линий электрического поля, что соответствует большим значениям емкости. С возрас-

танием частоты до (100–3000) кГц поворот диполей воды, находящихся в кластерах, ввиду большего трения (по сравнению с не связанными между собой молекулами воды) затрудняется, и емкость воды многократно падает с увеличением частоты реактивного тока. Более выраженные изменения электрической емкости при большем расстоянии между электродами (100 мм), вероятно, обусловлены меньшей напряженностью электрического поля и, соответственно, меньшим числом диполей, которые ориентируются при воздействии электрического поля.

В последние годы появились работы, в которых показано, что слой воды толщиной около 300 мкм, который находится вблизи твердой поверхности (вода пограничного слоя), отличается по своим свойствам от остальной («объемной») воды [2, 3, 17, 18]. Для оценки этого количественного влияния твердой поверхности была использована вторая измерительная ячейка.

В опытах с $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ М раствором хлорида натрия (физиологический раствор) при увеличении высоты слоя раствора от 20 000 до 100 000 мкм значения электрической емкости на каждой частоте изменялись незначительно (рис. 5). С повышением частоты реактивного тока от 1 до 10 000 кГц электрическая емкость при высоте 100 000 мкм снижалась, но лишь на 6% ($P < 0{,}001$). При уменьшении высоты слоя от 100 000 до 10 мкм снижение его электрической емкости было более выражено при уменьшении высоты слоя раствора от 150 до 50 мкм (см. рис. 4). При этом электрическая емкость $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ М раствора хлорида натрия при частотах 1, 100 и 10 000 кГц уменьшалась на 26, 35 и 74% соответственно ($P < 0{,}001$). Добротность же колебательного контура на резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц при снижении высоты слоя раствора от 150 до 50 мкм уменьшалась на 77, 86 и 82% соответственно ($P < 0{,}001$).

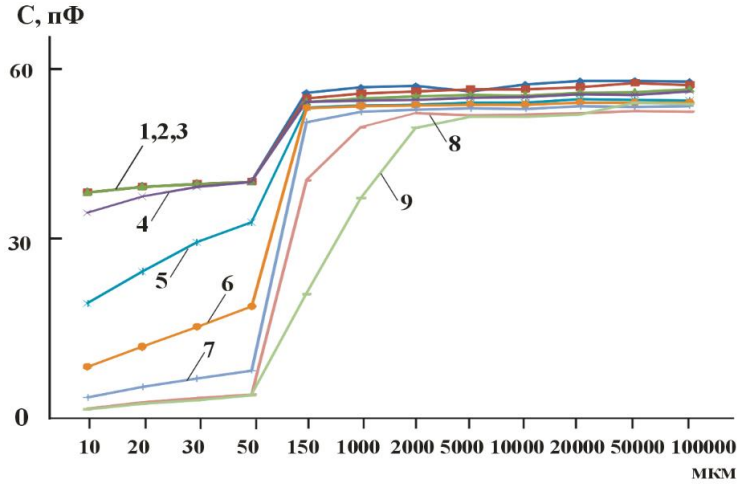

Рис. 5. Зависимость электрической емкости (C, пФ) раствора NaCl с концентрацией $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ М от высоты слоя водного раствора соли при различных частотах реактивного тока: *1* – 1 кГц; *2* – 3 кГц; *3* – 10 кГц; *4* – 30 кГц; *5* – 100 кГц; *6* – 300 кГц; *7* – 1 000 кГц; *8* – 3 000 кГц; *9* – 10 000 кГц

Для оценки влияния поверхности на структуру растворов был использован коэффициент K_{S2} [7]. Оказалось, что при уменьшении высоты слоя физиологического раствора ($1{,}5\cdot10^{-1}$ М раствор хлорида натрия) от 100 000 до 10 мкм величина коэффициента K_{S2} увеличивается от 1,11 до 10,5. При этом при снижении высоты слоя раствора от 150 до 50 мкм величина коэффициента K_{S2} увеличивается от 1,38 до 6,82 (почти в 5 раз).

Таким образом, при повышении концентрации раствора хлорида натрия наблюдаются разрушение надмолекулярных образований (ассоциатов) дистиллированной воды [4, 14], появление гидратных образований, что в проведенном исследовании проявляется в повышении подвижности диполей, а в пристеночном слое формируется другая структура, которая сопровождается снижением подвижности диполей воды, которое было более выражено при резонансном режиме измерения. При этом более выраженные изменения электрических параметров наблюдаются на расстоянии от твердой (в данном исследовании стеклянной) поверхности менее 10 000 мкм для дистиллированной воды и менее 75 мкм для водных растворов NaCl.

С учетом приведенных выше данных для исследований с дистиллированной водой и водосодержащими системами целесообразно использовать измерительные ячейки, в которых пластины конденсатора находятся находящиеся на расстоянии от 5 до 10 см друг от друга и удалении от стенок резервуара более чем на 1 см. Ниже приведены результаты исследований с использованием такой (третьей) ячейки.

Полученные результаты были подобны данным с использованием первой ячейки и расстоянием между пластинами конденсатора 100 мм. Так, с увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц емкость дистиллированной воды монотонно и многократно (до 37% от исходного уровня, $P < 0{,}001$) снижается (рис. 6, *А*).

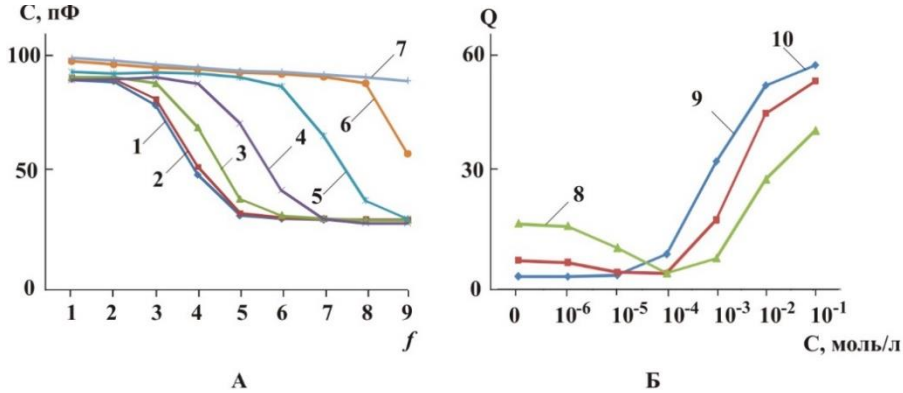

Рис. 6. Изменение электрической емкости (*А*) и добротности колебательного контура (*Б*) дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl:

1 – дистиллированная вода; *2, 3, 4, 5, 6* и *7* – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1\cdot10^{-6}$, $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-2}$ и $1\cdot10^{-1}$ М соответственно; *8, 9* и *10* – добротность колебательного контура при резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц соответственно

При дальнейшем повышении частоты от 100 до 3 000 кГц электрическая емкость практически не снижается. При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах.

Добротность колебательного контура на резонансной частоте 30 кГц при повышении концентрации водного раствора NaCl более $1 \cdot 10^{-4}$ М повышается и при концентрации раствора $1 \cdot 10^{-1}$ М по сравнению с дистиллированной водой возрастает в 17 раз. Добротность колебательного контура на резонансных частотах 100 и 300 кГц при возрастании концентрации хлорида натрия до $1 \cdot 10^{-4}$ М уменьшается, а затем при концентрации раствора $1 \cdot 10^{-1}$ М по сравнению с дистиллированной водой возрастает в 7 и 2,4 раза.

Снижение добротности колебательного контура при повышении концентрации водных растворов до 10^{-4} М (рис. 6, *Б*) могло быть обусловлено «конкуренцией» кластеров воды и гидратных образований ионов за молекулы воды, в том числе не связанные между собой, что приводит к уменьшению размеров кластеров, увеличению количества молекул воды, находящихся в гидратных образованиях. Эти изменения могут приводить к флуктуации неоднородности структуры растворов и снижению подвижности диполей воды в резонансном режиме.

Приведенные выше результаты позволяют заключить, что оценка изменений свойств воды с использованием изменений добротности колебательного контура является более чувствительным методом по сравнению с использованием динамики электрической емкости воды и водных систем.

Известно, что в организмах значительное количество воды находится в связанном состоянии вблизи биомембран [8, 10, 19]. С учетом этого для исследований различных воздействий на воду и водосодержащие системы целесообразно использовать измерительные ячейки, в которых имеется влияние пристеночного («примембранного») слоя. Поскольку влияние твердой поверхности, как было показано выше, проявляется при расстоянии до твердой поверхности менее 10 000 мкм, то использование, например, стандартных пробирок с внутренним диаметром менее 20 мм позволяет проводить исследования воды и водосодержащих систем с одновременным влиянием на их свойства материала поверхности пристеночного слоя.

Ниже приведены результаты исследований с использованием такой (четвертой) ячейки на основе пробирки (рис. 7).

С увеличением частоты реактивного тока от 1 до 100 кГц электрическая емкость дистиллированной воды монотонно, многократно и более выраженно, чем при использовании первой и третьей измерительных ячеек, снижается до 6% от исходного уровня. Следует отметить, что уже при частоте 3 кГц электрическая емкость достоверно уменьшается по сравнению таковой при частоте 1 кГц до 42% ($P < 0{,}001$). При дальнейшем повышении частоты от 100 до 3 000 кГц электрическая емкость практически не снижается.

При повышении концентрации водного раствора NaCl происходит последовательное увеличение электрической емкости сначала на низких, а затем и на более высоких частотах (рис. 7, *Б*).

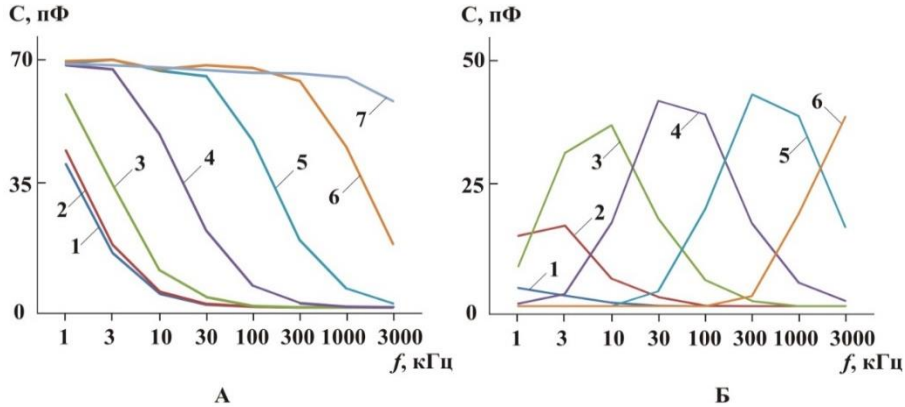

Рис. 7. Изменение емкости дистиллированной воды и водных растворов при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl (А): *1* – дистиллированная вода; *2*, *3*, *4*, *5*, *6* и *7* – растворы соли хлорида натрия в концентрациях $1\cdot10^{-6}$, $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-2}$ и $1\cdot10^{-1}$ М соответственно. Относительное изменение электрической емкости при различных частотах реактивного тока и концентрациях раствора NaCl (Б): *1* – $1\cdot10^{-6}$ М раствор по сравнению с дистиллированной водой; *2* – $1\cdot10^{-5}$ М раствор по сравнению с $1\cdot10^{-6}$ М раствором; *3* – $1\cdot10^{-4}$ М раствор по сравнению с $1\cdot10^{-5}$ М раствором; *4* – $1\cdot10^{-3}$ М раствор по сравнению с $1\cdot10^{-4}$ М раствором; *5* – $1\cdot10^{-2}$ М раствор по сравнению с $1\cdot10^{-3}$ М раствором; *6* – $1\cdot10^{-1}$ М раствор по сравнению с $1\cdot10^{-2}$ М раствором

С использование этой ячейки проведено изучение влияния омагничивания дистиллированной воды на ее проводимость, электрическую емкость и добротность колебательного контура [20]. Оказалось, что после омагничивания дистиллированной воды с использованием вращения жидкости в магнитном поле при частотах тока от 1 до 30 кГц ее проводимость снижается (рис. 8, *А*) по отношению к исходной воде (на 8–11%, $P < 0{,}001$). Величина электрической емкости дистиллированной воды после магнитной обработки при частотах реактивного тока 1–30 кГц также снижалась на 5–8% ($P < 0{,}001$). Однако величина добротности колебательного контура на резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц возрастала (рис. 8, *Б*) на 11, 13 и 10% соответственно ($P < 0{,}001$ во всех случаях).

Полученные результаты уменьшения электрической проводимости дистиллированной воды после магнитной обработки жидкости согласуются с данными работ [21, 22]. Изменения проводимости и электрической емкости дистиллированной воды после ее активации магнитным полем свидетельствуют об изменении ее структуры. Это подтверждается также возрастанием pH от 5,27 ± 0,02 до 5,43 ± 0,02 ($P < 0{,}001$). Вероятно, при активации в дистиллированной воде происходят такие изменения структуры, при которых уменьшается подвижность диполей воды на частотах зондирующего реактивного тока 1–30 кГц. Однако возрастание добротности колебательного контура на резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц свидетельствует о том, что после магнитной обработки подвижность диполей дистиллированной воды в резонансном режиме на этих частотах возрастает.

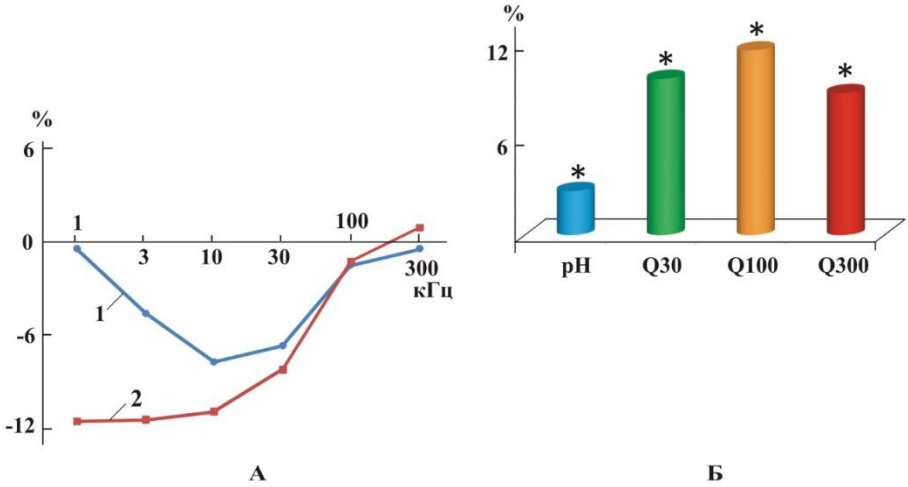

Рис. 8. Относительные изменения (в %) после магнитной обработки дистиллированной воды ее электрической емкости (*1*) и проводимости (*2*) при различных частотах реактивного тока (*А*); относительные изменения (в %) после магнитной обработки дистиллированной воды ее добротности колебательного контура при различных резонансных частотах и pH (*Б*)

Далее интересно было сопоставить изменения параметров водных систем, полученные при повышении концентрации растворов и омагничивании, с изменениями, происходящими в воде и водных растворах при их нагревании и охлаждении.

Зависимость структуры и других параметров воды от температуры изучалась в ряде исследований [14, 23]. Было установлено, что минимум удельной теплоемкости наблюдается при температуре 35–37°С. График зависимости теплоемкости воды от температуры по данным [24] с большим разрешением (при изменении температуры с интервалом на 1°) приведен на рис. 9, *А*. Видно, что значения теплоемкости в области температур от 30 до 38°С не изменяются, что, вероятно, свидетельствует об отсутствии в этом диапазоне температур значительных структурных перестроек в воде. По мнению [23], диапазон температуры теплокровных животных 36–42°С обусловлен минимумом теплоемкости и сжимаемости воды при этих температурах. Интересно отметить, что в диапазоне температур 35–40°С наблюдается также локальный максимум (рис. 9, *Б*) энтропии активации [25], что может свидетельствовать о локальном повышении при этих температурах лабильности процессов, степени свободы химических и биохимических реакций и их относительной независимости от внешней температуры.

Результаты исследований с нагреванием и охлаждением жидкостей приведены на рис. 10, *А*.

В первом случае дистиллированную воду в пробирке охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Во втором случае дистиллированную воду и растворы NaCl в концентрациях $1{\cdot}10^{-5}$, $3{\cdot}10^{-5}$, $1{\cdot}10^{-4}$, $1{\cdot}10^{-3}$ М охлаждали в измерительной ячейке емкостью 500 мл при комнатной темпера-

туре в потоке воздуха от вентилятора, а затем рассчитывали среднюю арифметическую величину значений этих кривых. В третьем случае рассчитывали средние арифметические значения кривых, полученных при охлаждении и нагревания дистиллированной воды в сосуде емкостью 100 мл. Оказалось, что кривые относительных изменений температуры T_i(%) на 1°С, полученные в различных условиях проведения опытов, имели максимумы при температурах 39 и 42°С, а значения кривых, полученные в первом и втором случаях, коррелировали между собой (r = 0,988; P < 0,01).

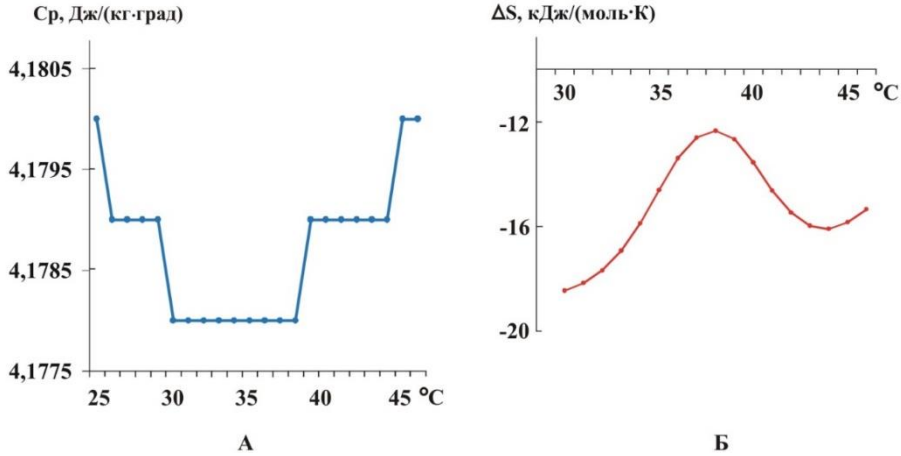

Рис. 9. График зависимости теплоемкости воды от температуры (*А*); график зависимости энтропии активации от температуры (*Б*)

Далее целесообразно было оценить возможные процессы, происходящие в изучаемых жидкостях при изменении температуры. В работе [14] показано, что при повышении температуры дистиллированной воды и растворов солей от 20 до 40°С в них происходит разрушение кластеров с размерами от 2 до 40 мкм, т.е. для этого необходима энергия. С учетом этого можно предположить, что наличие в данном исследовании локальных максимумов на кривых относительного времени снижения (или повышения) температуры является проявлением процесса образования (или разрушения) кластеров с выделением (поглощением) тепловой энергии, что и сопровождается замедлением изменения температуры. Наблюдаемые же на кривых относительного времени изменения температуры локальные максимумы являются отражением зависимых от температуры процессов структурообразования в воде и водных растворах.

Таким образом, наличие локальных максимумов на кривых относительного времени снижения или повышения температуры дистиллированной воды свидетельствует о замедлении в этих точках изменения температуры, что может быть связано со структурными перестройками в воде, сопровождающимися выделением или поглощением теплоты соответственно. Это заключение подтверждается данными, полученными при измерении

электрической емкости воды при ее остывании. Оказалось, что при изменении температуры дистиллированной воды от 30 до 40°С с использованием третьей измерительной ячейки электрическая емкость на частоте 10 кГц увеличивалась на 6,9%, а при изменении температуры от 40 до 50°С электрическая емкость возрастала лишь на 4,9%, что соответствует данным литературы о разрушении кластеров при повышении температуры и уменьшении их вклада в повышение подвижности диполей воды.

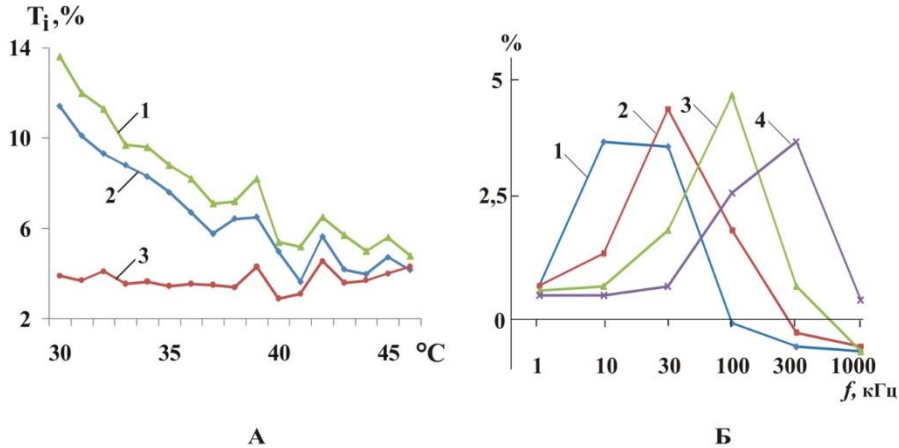

Рис. 10. Динамика относительных изменений температуры T_i(%) на 1°С при охлаждении жидкостей (А):
1 – дистиллированная вода в пробирке, остывание на воздухе при комнатной температуре; *2* – кривая средних арифметических значений кривых остывания дистиллированной воды, растворов хлорида натрия в концентрациях $1\cdot10^{-5}$, $3\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-3}$ М (жидкости находятся в измерительной ячейке емкостью 500 мл и остывают при комнатной температуре в потоке воздуха от вентилятора); *3* – кривая средних арифметических значений кривых охлаждения и нагревания воды в сосуде емкостью 100 мл.
Относительные изменения электрической емкости на различных частотах при изменении температуры от 30 до 35°С (*Б*):
1 – дистиллированная вода; *2, 3, 4* – $1\cdot10^{-5}$, $3\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$ М растворы хлорида натрия

Интересны также результаты, полученные в опытах с измерением электрической емкости при изменении температуры от 30 до 35°С и при различных частотах реактивного тока. Оказалось, что электрическая емкость дистиллированной воды максимально увеличивалась на частоте 10 кГц, а $1\cdot10^{-5}$, $3\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$ М растворов хлорида натрия – на частотах 30, 100 и 300 кГц соответственно (рис. 10, *Б*). На надмолекулярную структуру дистиллированной воды в этом случае воздействовало только повышение температуры, которое, по данным ряда авторов [11, 14], приводит к частичному разрушению ассоциатов воды – кластеров. Это, очевидно, и приводит к возрастанию подвижности диполей воды, которая увеличивается в основном на относительно низкой частоте (20 кГц).

На надмолекулярную структуру же растворов хлорида натрия воздействовали два фактора – повышение температуры и формирование гидрат-

ных образований пропорционально концентрации растворов. Это, очевидно, и приводило к разрушению кластерной структуры воды, зависящей от концентрации растворов [4, 14], что проявлялось в повышении подвижности диполей и, соответственно, частоты реактивного тока, на которой происходит максимальное относительное возрастание электрической емкости растворов.

В заключение следует отметить, что в ряде исследований при различных воздействиях на воду наблюдали улучшение свойств цементного камня, бетона [26], повышение урожайности растений и улучшение их состава [27]. При приеме обработанной магнитным полем минеральной воды и при одновременном воздействии на организм магнитного поля и лечебной грязи улучшаются восстановительные процессы в организме [6]. В целом сфера применения модифицированной структуры воды и водосодержащих систем для создания новых технологий в разных областях постоянно расширяется. С учетом результатов, полученных в настоящей работе и в проведенных ранее исследованиях [6, 7, 15–18], сформулированы приведенные ниже выводы.

Выводы

1. Метод диэлектрометрии, резонансный метод и метод термометрии могут быть использованы для оценки изменений структурной организации воды и водных растворов при различных воздействиях.

2. В диапазоне изменения температур от 29 до 46°С градусов наблюдаются немонотонные изменения структурно-энергетического состояния воды и водосодержащих систем, их надмолекулярной структуры, которые более выражены при температурах 39 и 42°С.

3. Вблизи твердой поверхности происходит структурирование воды и водных растворов, которое максимально выражено при уменьшении расстояния до поверхности от 10 000 до 10 мкм для дистиллированной воды и от 75 до 10 мкм для $1\cdot10^{-2}$ и $1{,}5\cdot10^{-1}$ М водных растворов хлорида натрия. При этом коэффициент K_{S2}, позволяющий оценивать структуру воды и водосодержащих систем, многократно повышается.

4. Определенные воздействия, например повышение температуры, изменение концентрации растворенных веществ, снижают уровень надмолекулярной организации воды и водосодержащих систем, а воздействие магнитного поля и ориентирующего действия поверхности твердого тела – повышают.

5. Технологии с использованием воздействий на надмолекулярную организацию воды и водосодержащих систем внедрены в различных областях жизнедеятельности.

6. Дальнейшие исследования влияния различных факторов на надмолекулярную упорядоченность молекул воды, водосодержащих систем являются актуальными в различных областях науки и техники, включая биологию и медицину.

Литература

1. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 2. С. 125–135.
2. Постнов С.Е., Подчерняева Р.Я., Мезенцева М.В. и др. Необычные свойства воды пограничного слоя // Вестник Российской академии естественных наук. 2009. № 3. С. 12–15.
3. Постнов С.Е., Мезенцева М.В., Подчерняева Р.Я. и др. Новые подходы в биомедицинской технологии на основе воды пограничного слоя // Биомедицинская радиоэлектроника. 2009. Т. 1. С. 3–15.
4. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм : автореф. дис. … канд. хим. наук. М., 2007. 27 с.
5. Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. Вода как гетерогенная структура // Исследовано в России : электронный журнал. 2006. С. 843–854. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf.
6. Левицкий Е.Ф., Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Иванова Т.Г., Горленко Н.П., Антошкин Л.В. Роль изменения структуры воды и водосодержащих систем в механизме комплексного воздействия магнитного поля и природных лечебных факторов (обзор) // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. 2018. Т. 95, № 2. С. 43–50. DOI: 10.17116/kurort201895243-50.
7. Сидоренко Г.Н., Лаптев Б.И., Горленко Н.П., Антошкин Л.В. Оценка структуры питьевых и минеральных вод с использованием метода диэлектрометрии // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2018. № 9. С. 48–52.
8. Улащик В.С. Элементы молекулярной физиотерапии. Минск : Беларуская навука, 2014. 257 с.
9. Горленко Н.П., Лаптев Б.И., Саркисов Ю.С., Сидоренко Г.Н., Кульченко А.К. Влияние электромагнитных полей на свойства жидкости затворения цементных систем // Перспективные материалы в строительстве и технике : материалы Междунар. науч. конф. молодых ученых, 15–17 октября 2014 г. Томск, 2014. С. 137–145.
10. Фаращук Н.Ф. Вода – структурная основа адаптации. М. ; Смоленск, 2004. 172 с.
11. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В. и др. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 1. С. 3–17.
12. Ho M-W. Large Supramolecular Water Clusters Caught on Camera: a Review // Water. 2013. Т. 6. С. 1–12.
13. Michaelides A., Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces // Nature Materials. 2007. Т. 6. С. 597–601.
14. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 2. С. 150–158.
15. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Кульченко А.К., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка структуры воды и водных растворов хлорида натрия с использованием диэлектрометрии и резонансного метода // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 2. С. 235–244.
16. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка структуры воды и водных растворов при внешних воздействиях // Вестник новых медицинских технологий. 2015. № 2. С. 88–97.
17. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка изменений структуры водных растворов в пристеночном слое с использованием диэлектрометрии и резонансного методов // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2015. № 4. С. 10–15.
18. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка изменений структуры водных растворов в пристеночных слоях с использованием диэлектрометрии и резонансного методов // Вестник новых медицинских технологий. 2015. № 2. С. 2–9. URL: http://www.medtsu.tula.ru/

19. Рахманин Ю.А.; Кондратов В.К. Вода – космическое явление. М. : РАЕН, РАМН, 2002. 427 с.
20. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. Электрические свойства воды при внешних воздействиях // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2014. № 9. С. 20–27.
21. Санкин Г.Н., Тесленко В.С. Инерционность изменения электропроводности воды в слабых магнитных полях // Журнал технической физики. 2000. Т. 76, вып. 3. С. 64–65.
22. Акопян С.Н., Айрапетян С.Н. Исследование удельной электропроводности воды при воздействии постоянного магнитного поля, электромагнитного поля и низкочастотных механических колебаний // Биофизика. 2005. Т. 50, вып. 2. С. 265–270.
23. Тринчер К.С. О воде и теплокровности // SANUM-Post. 1991. № 15. С. 21–26.
24. TehTab.ru. URL: http://tehtab.ru/Guide/GuideMedias/GuideWater/GuideWater1bar0to100deg/
25. Кочеткова Т.Д. Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости воды и водных растворов спиртов в области релаксации : автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук. Томск, 2003. 20 с.
26. Сафронов В.Н., Кугаевская С.А. Оптимизация свойств цементных композитов при различных технологических приемах подготовки цикловой магнитной активации воды затворения // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2014. № 1. С. 85–99.
27. Пасько О.А. Влияние предпосевной стимуляции семян огурца на урожайность // Аграрная наука. 2011. № 8. С. 20–22.

Информация об авторах:
Сидоренко Галина Николаевна, кандидат биологических наук, директор Nove tehnologije d.o.o. (Любляна, Словения). E-mail: bornovo@gmail.com
Лаптев Борис Иннокентьевич, доктор биологических наук, профессор, заместитель директора Nove tehnologije d.o.o. (Любляна, Словения). E-mail: bornovo@gmail.com
Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru
Кочеткова Татьяна Дмитриевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: tdk_tomsk@mail2000.ru
Антошкин Леонид Владимирович, старший научный сотрудник Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (Томск, Россия). E-mail: lant@iao.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 17, 51–68. DOI: 10.17223/24135542/17/4

G.N. Sidorenko[1], B.I. Laptev[1], N.P. Gorlenko[2], T.D. Kochetkova[3], L.V. Antoshkin[4]

[1] Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia)
[2] Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)
[3] National research Tomsk State University (Tomsk, Russia)
[4] Institut of atmospheric optics named after V.E. Zuev SB RAS (Tomsk, Russia)

Variability of properties of water and water-containing systems under various external influences

Water and water-containing systems are very sensitive to external influences of various nature. It is known that processing such objects even with low-energy fields can significantly change their physical and chemical properties. Research in this

direction will allow, at least, to optimize various technological processes using water-containing systems. Experimental data on the electrical properties of water and water-salt solutions of various concentrations of sodium chloride were obtained using dielectrometry, thermometry, and the resonance method. It is shown that when external thermal and magnetic influences, varying the concentration of an aqueous solution of sodium chloride, changing the frequency of the reactive current, and the orienting influence of the solid surface, non-monotonous changes are observed in the structural and energy state of water and water-containing objects. The observed effects are caused by supramolecular rearrangement of a complex system.

Keywords: *water, water-containing objects, dielectrometry, thermometry, q-factor of the oscillatory circuit, supramolecular structures, associate, hydration.*

References

1. Smirnov, A.N.; Syroeshkin, A.V. Supranadmolekulyarnye kompleksy vody. *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 2004, T. 48, *2*, 125–135.
2. Postnov, S.E.; Podchernyaeva, R.Ya.; Mezenceva, M.V. i dr. Neobychnye svojstva vody pogranichnogo sloya. *Vestnik rossijskoj akademii estestvennyh nauk*. 2009, *3*, 12–15.
3. Postnov, S.E.; Mezenceva, M.V.; Podchernyaeva, R.Ya i dr. Novye podhody v biomedicinskoj tekhnologii na osnove vody pogranichnogo sloya. *Biomedicinskaya radio-elektronika*. 2009, T. 1, 3–15.
4. Uspenskaya, E.V. Izuchenie struktury vody na supramolekulyarnom urovne dlya razrabotki novyh metodov standartizacii i kontrolya kachestva mineral'nyh vod i zhidkih lekarstvennyh form: avtoref. dis. kand. him. nauk; Moscow, 2007; 27 c.
5. Syroeshkin, A.V.; Smirnov, A.N.; Goncharuk, V.V. i dr. Voda kak geterogennaya struktura. *Issledovano v Rossii*. 2006, 843–854. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf.
6. Levickij, E.F.; Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Ivanova, T.G.; Gorlenko, N.P.; Antoshkin, L.V. Rol' izmeneniya struktury vody i vodosoderzhashchih sistem v mekhanizme kompleksnogo vozdejstviya magnitnogo polya i prirodnyh lechebnyh faktorov (obzor). *Voprosy kurortologii, fizioterapii i lechebnoj fizicheskoj kul'tury*. 2018, T. 95, *2*, 43–50. DOI: 10.17116/kurort201895243-50.
7. Sidorenko, G.N.; Laptev, B.I.; Gorlenko, N.P.; Antoshkin, L.V. Ocenka struktury pit'evyh i mineral'nyh vod s ispol'zovaniem metoda dielektrometrii. *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*. 2018, *9*, 48–52.
8. Ulashchik, V.S. *Elementy molekulyarnoj fizioterapii*; Belaruskaya navuka: Minsk, 2014; 257 s.
9. Gorlenko, N.P.; Laptev, B.I.; Sarkisov, Yu.S.; Sidorenko, G.N.; Kul'chenko, A.K. Vliyanie elektromagnitnyh polej na svojstva zhidkosti zatvoreniya cementnyh system. *Perspektivnye materialy v stroitel'stve i tekhnike*: materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii molodyh uchenyh 15–17 oktyabrya 2014 goda Tomsk, Rossiya, 2014, 137–145.
10. Farashchuk, N. F. *Voda – strukturnaya osnova adaptacii*; Moskva; Smolensk, 2004; 172 s.
11. Goncharuk, V.V.; Smirnov, V.N.; Syroeshkin, A.V. i dr. Klastery i gigantskie geterofaznye klastery vody. *Himiya i tekhnologiya vody*. 2007, T. 29, *1*, 3–17.
12. Ho, M-W. Large Supramolecular Water Clusters Caught on Camera – A Review. *Water*. 2013, T. 6, 1–12.
13. Michaelides, A.; Morgenstern, K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. *Nature Materials*. 2007, T. 6, 597–601.
14. Goncharuk, V.V.; Orekhova, E.A.; Malyarenko, V.V. Vliyanie temperatury na klastery vody. *Himiya i tekhnologiya vody*. 2008, T. 30, *2*, 150–158.
15. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Kul'chenko, A.K.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka struktury vody i vodnyh rastvorov hlorida natriya s ispol'zovaniem dielektrometrii i rezonansnogo metoda. *Vestnik Tomsk State University of Architecture and Building*. 2013, *2*, 235–244.

16. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka struktury vody i vodnyh rastvorov pri vneshnih vozdejstviyah. *Vestnik novyh medicinskih tekhnologij*. 2015, *2*, 88–97.
17. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka izmenenij struktury vodnyh rastvorov v pristenochnom sloe s ispol'zovaniem dielektrometrii i rezonansnogo metodov. *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*. 2015, *4*, 10–15.
18. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V. Ocenka izmenenij struktury vodnyh rastvorov v pristenochnyh sloyah s ispol'zovaniem dielektrometrii i rezonansnogo metodov. *Vestnik novyh medicinskih tekhnologij*. 2015, *2*, 2–9. URL: http://www.medtsu.tula.ru/
19. Rahmanin, Yu.A.; Kondratov, V.K. *Voda – kosmicheskoe yavlenie*; RAEN, RAMN: Moscow, 2002; 427 s.
20. Laptev, B.I.; Sidorenko, G.N.; Gorlenko, N.P.; Sarkisov, Yu.S.; Antoshkin, L.V.; Kul'chenko, A.K. Elektricheskie svojstva vody pri vneshnih vozdejstviyah. *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*. 2014, *9*, 20–27.
21. Sankin, G.N.; Teslenko, V.S. Inercionnost' izmeneniya elektroprovodnosti vody v labyh magnitnyh polyah. *Zhurnal tekhnicheskoj fiziki*. 2000, Vol. 76, Iss. 3, 64–65.
22. Akopyan, S.N.; Ajrapetyan, S.N. Issledovanie udel'noj elektroprovodnosti vody pri vozdejstvii postoyannogo magnitnogo polya, elektromagnitnogo polya i nizkochastotnyh mekhanicheskih kolebanij. *Biofizika*. 2005, Vol. 50, Iss. 2, 265–270.
23. Trincher, K.S. O vode i teplokrovnosti. *SANUM-Post*. 1991, *15*, 21–26.
24. TehTab.ru. http://tehtab.ru/Guide/GuideMedias/GuideWater/Guide Water 1bar0to100deg/
25. Kochetkova, T.D. Temperaturnye zavisimosti spektrov dielektricheskoj pronicaemosti vody i vodnyh rastvorov spirtov v oblasti relaksacii: avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk; Tomsk, 2003.
26. Safronov, V.N.; Kugaevskaya, S.A. Optimizaciya svojstv cementnyh kompozitov pri razlichnyh tekhnologicheskih priemah podgotovki ciklovoj magnitnoj aktivacii vody zatvoreniya. *Vestnik Tomsk State University of Architecture and Building*. 2014, *1*, 85–99.
27. Pas'ko, O.A. Vliyanie predposevnoj stimulyacii semyan ogurca na urozhajnost'. *Agrarnaya nauka*. 2011, *8*, 20–22.

Information about the authors:

Sidorenko Galina, PhD, assistant professor, Deputy Director of Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia). E-mail: bornovo@gmail.com

Laptev Boris, PhD, Professor. Director of Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia). E-mail: bornovo@gmail.com

Gorlenko Nikolay, PhD, Professor, Department of physics, chemistry and theoretical mechanics, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru

Kochetkova Tatyana, PhD, assistant professor, Department of Radioelectronics, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: tdk_tomsk@mail2000.ru

Antoshkin Leonid, PhD, assistant professor, at the V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: lant@iao.ru