

УДК 577.3

© В. М. Шаталов¹, И. В. Нога¹, А. А. Зинченко¹, Н. Ф. Бункин²
**ВЛИЯНИЕ ГАЗОВЫХ НАНОПУЗЫРЬКОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ЧИСТОЙ ВОДЫ**

¹ Донецкий национальный университет; 83050, г. Донецк, ул. Щорса, 46

² Учреждение РАН Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН

Российская Федерация, 11999, г. Москва, ул. Вавилова, 38

e-mail: vladishat@gmail.com

Шаталов В. М., Нога И. В., Зинченко А. А., Бункин Н. Ф. Влияние газовых нанопузырьков на электропроводность чистой воды. – Исследуется изменение физико-химических свойств чистой воды под действием слабых электромагнитных полей (ЭМП) в связи с поиском механизма их биологического действия. Предполагается, что первичной мишенью воздействия ЭМП на воду могут служить нанопузырьки из растворенного в воде воздуха, поляризация которых ускоряет их рост, коалесценцию и всплытие, что приводит к дегазации воды. Изменение физико-химических свойств воды (либо биожидкостей) при дегазации является причиной биологического действия ЭМП. Одним из таких эффектов является наблюдаемое изменение электрической проводимости чистой воды.

Ключевые слова: вода, электромагнитное поле, нанопузырьки, дегазация, проводимость.

Введение

Механизм нетеплового действия электромагнитных полей на живые организмы до сих пор неясен и активно обсуждается в научной литературе. Согласно [1] в последнее время в мире ежегодно публикуется несколько тысяч статей по биологическому действию электромагнитных полей. Такой интерес к этой нерешенной проблеме объясняется тем, что она связана со здоровьем людей, с экологической безопасностью проживания в пространстве, загрязненном невидимыми полями от неконтролируемых источников. С другой стороны, у этой проблемы имеется экономическая сторона – стоимость жилья или производственного помещения в значительной степени определяется экологической безопасностью этого места. Однако вопрос, насколько же вредно электромагнитное загрязнение, пока остается открытым из-за отсутствия обоснованной теории нетеплового действия ЭМП.

Согласно [2] первичной мишенью воздействия ЭМП на воду и биожидкости могут служить нанопузырьки из растворенного в воде воздуха, поляризация которых ускоряет их рост, коалесценцию и всплытие, что приводит к дегазации воды. Изменение физико-химических свойств воды (либо биожидкостей) при дегазации является причиной биологического действия ЭМП.

В обзорах [3, 4] сообщается о достоверном увеличении скорости оседания эритроцитов (СОЭ) *in vitro* под действием низкоинтенсивных электромагнитных полей (ЭМП) миллиметрового диапазона. Так, в работе [5] показано, что обработка крови ЭМП с частотой порядка 60 ГГц и потоком излучения порядка 10 мкВт/см² в течение 30 минут приводит к увеличению СОЭ с 6 до 13 мм/час, что приписывается увеличению степени агрегации эритроцитов. Однако рост агрегации неизбежно связан с увеличением вязкости крови [6], а этот фактор действует в противоположную сторону, в сторону уменьшения СОЭ. Этот парадокс можно разрешить, если принять гипотезу [2] о дегазирующем действии ЭМП на воду и биожидкости. ЭМП дегазирует плазму и тем самым меняет объем микропузырьков воздуха, адсорбирующихся на эритроцитах, что сказывается на СОЭ [7].

Преимущества модели [2] по сравнению с другими теориями состоят в следующем. Во-первых, не нужны предположения о специфических устройствах и условиях для приема излучения, микропузырьки всегда имеются в жидкости, контактирующей с воздухом. Далее, нет «проблемы *kT*», поскольку поле взаимодействует с макрообъектом. И, наконец, поскольку биоэффекты от ЭМП сводятся к эффектам дегазации биожидкости, они могут изучаться независимо от воздействия ЭМП, что и делается в настоящей работе, предварительные результаты которой опубликованы в [8].

Объекты исследования

В силу сложности биологических систем на результаты экспериментов с ними влияет множество разных факторов, действие которых трудно учесть и воспроизвести. Как известно, человек на 80% состоит из воды. Может ли электромагнитное поле изменять свойства воды? Этой теме посвящено большое количество научных работ, но окончательный ответ пока не найден. В модели [2] первичными мишенями воздействия ЭМП являются микро- или нанопузырьки растворенного воздуха – поляризация и переменное давление, возникающие в электромагнитном поле, приводят к их росту. Накопление воздействия ЭМП происходит путем дегазации жидкости через рост, слияние и выход микропузырьков, что занимает часы или даже дни. Биологическое действие обусловлено известными изменениями физико-химических свойств жидкости после дегазации.

Переменное электромагнитное поле приводит к поляризации молекул жидкости, которая уменьшает внешнее воздействие в ϵ раз. В результате поле в жидкости будет в ϵ раз меньше, чем в воздушном пузырьке, где ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкости (для воды $\epsilon = 80$). А энергия поля в пузырьке будет в ϵ раз больше, чем в таком же объеме жидкости. Поскольку в природе всякая система стремится к минимуму энергии, то объем пузырька должен уменьшаться под действием этого дополнительного давления. В переменном поле давление будет переменным, и это может приводить к росту пузырьков. Рост пузырьков объясняется односторонней или выпрямленной диффузией при пульсации пузырька под действием переменного давления, создаваемого электромагнитным полем. Это явление хорошо известно в акустике [9]. При сжатии пузырька концентрация газа в нем увеличивается, и газ диффундирует из пузырька в жидкость, а при расширении – таким же образом возникает диффузионный поток в обратном направлении. Явление выпрямленной диффузии объясняется тем, что при расширении пузырька его поверхность больше, чем при сжатии, поэтому поток при расширении превышает поток при сжатии. Кроме того, диффузия газа в пузырек идет с большей скоростью вследствие большего градиента концентраций при расширении [9].

Дегазация жидкости, по сути, накапливает действие электромагнитного поля, поскольку при этом изменяются физико-химические свойства жидкости. Например, проводимость чистой воды увеличивается в несколько раз, а кислотность pH возрастает примерно на единицу после двухчасовой обработки в слабом электромагнитном поле с частотой 150 МГц [10]. Изменение физико-химических свойств чистой воды под действием слабых электромагнитных полей (ЭМП) представляет интерес в связи с поиском механизма биологического действия полей.

В [11] предложен механизм образования заряженных нанопузырьков – бабстонов (аббревиатура *bubbles, stabilized by ions*) за счет примесных ионов, которые присутствуют в малых концентрациях даже в чистой воде. При этом предполагается, что ионный раствор находится в термодинамическом равновесии с внешней газовой средой, находящейся при определенном давлении p и температуре T . Сам эффект стабилизации параметров таких пузырьков обусловлен адсорбцией на их поверхность ионов определенного типа (знака заряда), кулоновское расталкивание которых устойчиво компенсирует давление поверхностного натяжения $2\sigma/R$ (R – радиус пузырька, σ – коэффициент поверхностного натяжения). Сама возможность адсорбции иона на поверхности газового пузырька, находящегося в жидком растворе, казалось бы, обусловлена наличием силы притяжения на больших расстояниях между ионом и нейтральной микрочастицей (атомом или молекулой), как известно, равной $(-\beta q/2r^4)$, где β – электронная поляризуемость нейтральной частицы, q – заряд иона, r – расстояние между ионом и частицей. В рассматриваемом случае следует полагать $r = (\delta_i + \delta_l)$, где $\delta_{i,l}$ – радиусы иона и молекул жидкости.

Энергия десорбции U_D существенно зависит от радиусов ионов (возрастает с уменьшением δ_i), что обуславливает их различную способность к адсорбции. Адсорбция

иона может быть стабильной только в том случае, когда отношение (U_D/kT) достаточно велико.

Механизм адсорбции ионов на поверхности пузырьков в воде

Поляризация. Однозарядный ион, находящийся в воде, поляризует воздушный пузырек. Может ли возникающее при этом кулоновское притяжение связать ион с пузырьком при комнатной температуре? Оценим вклад заряд-дипольного взаимодействия в энергию взаимодействия иона с пузырьком. Напряженность поля однозарядного иона

$$E_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w r^2}, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_w \approx 80$ – диэлектрическая проницаемость воды, r – расстояние.

Наведенный дипольный момент пузырька

$$d = \frac{\epsilon_g - \epsilon_w}{\epsilon_g + 2\epsilon_w} a^3 \epsilon_0 E_i, \quad (2)$$

где $\epsilon_g \approx 1$ – диэлектрическая проницаемость газа, a – радиус пузырька.

В формуле (1) диэлектрическая проницаемость воды ϵ_w не зависит от r на всем интервале значений r от a до ∞ , что, вообще говоря, неправильно при малых r . Если в (1) совсем не учитывать экранирование, то отрицательная энергия взаимодействия будет в $\epsilon_w^2 \approx 6400$ раз ниже. Заряд-дипольное взаимодействие дает основной вклад в энергию $U(r) = E_i \cdot d$ при $r \gg a$, однако нас больше интересует случай $r \approx a$, когда ион движется вблизи поверхности пузырька. Мерой устойчивости связи иона с пузырьком при комнатной температуре $T=300\text{K}$ может служить отношение потенциальной энергии иона на поверхности $U(a) = U_D$ к средней кинетической энергии радиального движения $\frac{1}{2}kT$, где k – постоянная Больцмана. Легко убедиться, что для всех характерных размеров нанопузырьков (более 10nm) выигрыш в потенциальной энергии при «прилипании» иона к поляризованному пузырьку намного меньше $\frac{1}{2}kT$. Поэтому кулоновское взаимодействие не может быть причиной адсорбции, поскольку полная энергия иона всегда положительна, и связанное состояние не образуется. Косвенным подтверждением этого служит тот факт, что даже плоская поверхность раздела вода-воздух обычно заряжена, тогда как заряд-дипольное притяжение стремится к нулю при $a \rightarrow \infty$. Значит, причина адсорбции какая-то другая.

Поверхностная проводимость. Допустим, что пузырек обладает поверхностной проводимостью, которую обеспечивают либо адсорбированные ионы, либо «лишние» электроны, либо «дырки» (выяснение природы поверхностной проводимости – это отдельная задача). На такой проводящей сфере рассматриваемый ион индуцирует заряд изображения противоположного знака. Пренебрегая кривизной поверхности, можно оценить потенциальную энергию адсорбированного иона как кулоновское взаимодействие зарядов на расстоянии удвоенного ионного радиуса δ :

$$E_i = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w (2\delta)^2} \quad (3)$$

Эта величина по модулю равна средней кинетической энергией уже при $\delta=3,5\text{\AA}$, то есть такое взаимодействие вполне способно связать ион с поверхностью.

Кинетический эффект. Еще одной вероятной причиной зарядки поверхности может быть различие тепловых скоростей за счет разных масс у ионов разных знаков. Нечто подобное рассматривается в теории пылевой плазмы [12, 13] – низкотемпературной плазмы, содержащей микроскопические заряженные частицы. Легко усмотреть аналогию между пылевой плазмой и водой с пузырьками и ионами и попробовать использовать полученные результаты.

Температурная зависимость электропроводности

На рис. 1 приведены экспериментальные значения проводимости (пунктир), которые получены с помощью интерполяционных формул [14] на основе данных [15].

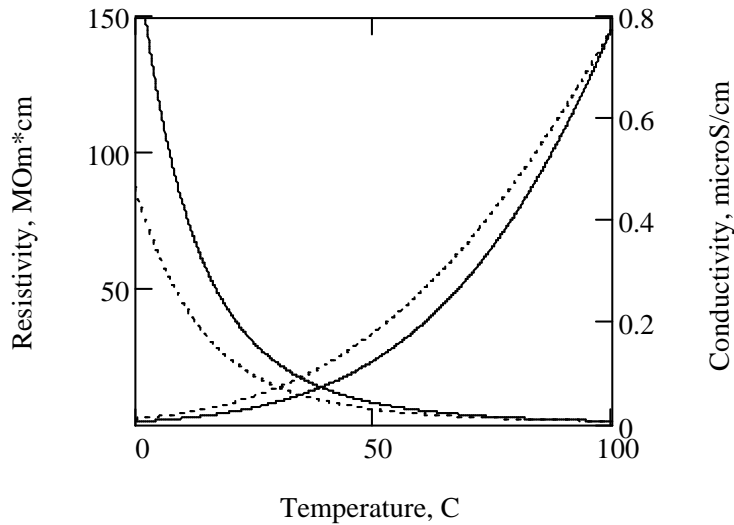


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) зависимости удельного сопротивления и проводимости чистой воды от температуры.

Оценим вклад собственных ионов воды в температурную зависимость проводимости. Для этого сделаем следующие предположения. Пусть средняя скорость дрейфа ионов в электрическом поле определяется силой вязкого трения по Стоксу:

$$F_s = 6\pi\eta a_i v_i, \quad (4)$$

где η – динамическая вязкость воды, a_i и v_i – эффективный радиус и скорость иона. Кроме того, будем считать, что при температуре $t = 100^\circ\text{C}$ пузырьков нет, и основной вклад в проводимость дают собственные ионы воды.

$$\sigma(t) = \frac{2e^2 n_w(t)}{6\pi\eta(t) a_r}, \quad (5)$$

где a_r – средний обратный радиус ионов, определяемый равенством $\frac{2}{a_r} = \left(\frac{1}{a_{H^+}} + \frac{1}{a_{OH^-}} \right)$, n_w –

концентрация ионов одного сорта. Как следует из (5), температурные зависимости вязкости и концентрации носителей определяют $\sigma(t)$. Зависимость $n_w(t)$ можно найти по экспериментальной температурной зависимости [16] показателя константы ионизации pK_w как $n_w = N_A 10^{-pH}$, где N_A – число Авогадро, $pH = \frac{1}{2}pK_w$ – водородный показатель.

$pK_w = -\lg([H^+][OH^-])$, где $[H^+]$ и $[OH^-]$ – молярные концентрации гидронима и гидроксила. Экспериментальную температурную зависимость вязкости берем из [17]. Неизвестный параметр a_r находим по значению $\sigma_e = 0,775\mu\text{S/cm}$ при $t = 100^\circ\text{C}$, что дает вполне разумное значение $a_r = 0,56\text{\AA}$, весьма близкое к боровскому радиусу. Подставляя концентрацию, вязкость и средний радиус в (5), получаем зависимость, изображенную сплошной линией на рис. 1. Как видно из рисунка, при $t < 100^\circ\text{C}$ экспериментальная кривая лежит выше теоретической, что допускает следующую интерпретацию:

- при понижении температуры в воде растворяется воздух (можно попытаться найти эту зависимость), углекислота диссоциирует и дает дополнительные носители заряда;
- формула Стокса неприменима для вычисления ионной проводимости;
- условия, при которых получены экспериментальные данные [15], нуждаются в уточнении.

Выводы

Значение удельного сопротивления $0,8\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, приведенное R. Pashley [17, 18] для дегазованной воды при $t = 22^\circ\text{C}$, возможно, ошибочно, поскольку при этом из (5) получается неразумно малый ионный радиус $a_r = 0,01\text{\AA}$, а экстраполяция проводимости до $t = 100^\circ\text{C}$, где, как мы полагаем, имеет место дегазация, дает для значение $35,3\mu\text{S}/\text{cm}$, намного превышающее вышеуказанное σ_e .

Наше предположение о том, что рост проводимости в дегазованной воде связан с уменьшением среднего радиуса и соответствующим увеличением подвижности носителей, нуждается в уточнении. Допустим, что отличие экспериментальной кривой $\sigma_e(t)$ от теоретической $\sigma(t)$ обусловлено вкладом каких-то примесных ионов – свободных либо адсорбированных на пузырьках. Очевидно, что этот вклад не может обращаться в ноль при $t = 100^\circ\text{C}$, и расчет проводимости воды, учитывающий лишь собственные ионы, плохо согласуется с опытом.

В настоящей работе проанализированы вклады в температурную зависимость проводимости от собственных и примесных носителей заряда с учетом их адсорбции на воздушных нанопузырьках. Нанопузырьки, обладая меньшей подвижностью, изменяют соответствующие вклады. Ожидалось [8], что исчезновение таких ловушек при дегазации должно приводить к увеличению проводимости, что не всегда наблюдается на опыте. Таким образом, предположение о том, что рост проводимости в дегазованной воде связан с уменьшением среднего радиуса и соответствующим увеличением подвижности носителей, нуждается в уточнении.

Список литературы

1. Бинги В. Н. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы / В. Н. Бинги, А. В. Савин // Успехи физ. наук (РАН). – 2003. – Т. 173, № 3. – С. 265–300.
2. Шаталов В. М. Дегазация биожидкостей как механизм биологического действия слабых электромагнитных полей / В. М. Шаталов // Біофізичний вісник. – 2009. – Вип. 23 (2). – С. 92–99.
3. Логинов В. В. Влияние электромагнитного излучения КВЧ на эритроциты человека (in vitro) / В. В. Логинов, В. Ф. Русяев, Е. Н. Туманянц // Миллиметровые волны в биологии и медицине. – 1999. – № 1 (13). – С. 1721–1725.
4. Чуян Е. Н. Физиологические механизмы биологических эффектов низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ / Е. Н. Чуян, Н. А. Темурьянц, О. Б. Московчук и др. – Симферополь: ЧП «Эльиньо», 2003. – 448 с.
5. Рыбалко С. Ю. Низкоинтенсивное ЭМИ КВЧ диапазона ускоряет СОЭ и изменяет агрегацию эритроцитов человека / С. Ю. Рыбалко, А. И. Кацев, Ю. А. Бисюк и др. // Таврический медико-биологический вестник. – 2002. – Т. 5, № 4. – С. 124–127.
6. Киричук В. Ф. Гемореология и электромагнитное излучение КВЧ диапазона / В. Ф. Киричук, Л. И. Малинова, А. П. Креницкий и др. – Саратов: Изд-во Саратовского мед. ун-та, 2003. – 188 с.
7. Зинченко А. А. Дегазация плазмы крови изменяет скорость оседания эритроцитов / А. А. Зинченко, В. М. Шаталов // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2010. – Т. 23, № 4. – С. 95–102.
8. Шаталов В. М. Нанопузырьковая проводимость чистой воды / В. М. Шаталов, И. В. Нога, Н. Ф. Бункин // II Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2010» (19–22 октября 2010 г.). – ИМФ НАН Украины, 2010. – С. 705.
9. Капустина О. А. Дегазация жидкостей / О. А. Капустина // Физика и техника мощного ультразвука. Т. 3. Физические основы ультразвуковой технологии / [Под ред. Л. Д. Розенберга]. – М.: Наука, 1970. – 689 с.

10. Бессонова А. П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики / А. П. Бессонова, И. Е. Стась // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 305–309.
11. Bunkin N. F. Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix / N. F. Bunkin, N. V. Suyazov, A. V. Shkirin and all. // J. Chem. Phys. – 2009. – 130: 134308.
12. Фортвов В. Е. Пылевая плазма / В. Е. Фортвов, А. Г. Храпик, С. А. Храпик и др. // УФН. – 2005. – Т. 174, № 5. – С. 495–544.
13. Morfill E. G. Complex plasmas: An interdisciplinary research field / E. G. Morfill, A. V. Ivlev // Reviews of modern physics. – 2009. – V. 81. – P. 1353–1404.
14. The International Association for the Properties of Water and Steam, Electrolytic conductivity (specific conductance) of liquid and dense supercritical water from 0°C to 800°C and pressures up to 1000MPa, 1990, available from: <http://www.iapws.org>
15. Marshall W. L. Electrical Conductance of Liquid and Supercritical Water Evaluated from 0°C and 0,1MPa to High Temperature and Pressures. Reduced State Relationships / W. L. Marshall // J. Chem. Eng. Data. – 1987. – V. 32. – P. 221–226.
16. The International Association for the Properties of Water and Steam, Release on the Ionization Constant of H₂O. – 2007, available from: <http://www.iapws.org>
17. The International Association for the Properties of Water and Steam Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. – 2008, available from: <http://www.iapws.org>.
18. Pashley R. M. De-Gassed Water Is a Better Cleaning Agent / R. M. Pashley, M. Rzechowicz, L. R. Pashley, M. J. Francis // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 1231–1238.
19. Pashley R. M. The hydrophobicity of non-aqueous liquids and their dispersion in water under de-gassed conditions / R. M. Pashley, M. J. Francis, M. Rzechowicz // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. – 2008. – P. 236–244.

Шаталов В. М., Нога І. В., Зінченко А. О., Бункин Н. Ф. Вплив газових нанобульбашок на електропровідність чистої води. – Досліджується зміна фізико-хімічних властивостей чистої води під дією слабких електромагнітних полів (ЕМП) у зв'язку з пошуком механізму їх біологічної дії. Передбачається, що первинною мішенню впливу ЕМП на воду можуть слугувати нанобульбашки з розчиненого у воді повітря, поляризація яких прискорює їх зростання, коалесценції і спливання, що призводить до дегазації води. Зміна фізико-хімічних властивостей води (або біорідин) при дегазації є причиною біологічної дії ЕМП. Одним з таких ефектів є спостережувана зміна електричної провідності чистої води.

Ключові слова: вода, електромагнітне поле, нанобульбашки, дегазація, провідність.

Shatalov V. M., Noga I. V., Zinchenko A. A., Bunkin N. F. Gas nanobubbles effect on electrical conductivity of pure water. – The changing of physical and chemical properties of pure water under exposure in weak electromagnetic fields (EMF) is explored to search for a mechanism of their biological action. It is assumed that the primary target of EMF impact on water can be nanobubbles of dissolved air, whose polarization accelerates their growth, coalescence and output from water that leads to the degassing of water. Changes in the physical and chemical properties of water (or bioliquid) under degassing causes biological effects of EMF. One such effect is the observed change in the electrical conductivity of pure water.

Key words: water, electromagnetic field, nanobubbles, degassing, conductivity.