

ОБЩАЯ БИОФИЗИКА / GENERAL BIOPHYSICS**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВОДЫ КАК ИСТОЧНИК МЕДЛЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ
В ЖИДКИХ СРЕДАХ**Яхно Т.А.¹, Яхно В.Г.¹, Занозина В.Ф.²¹ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук»
ул. Ульянова, 46, г. Нижний Новгород, 603950, РФ²Нижегородский национальный исследовательский университет им. Н.И. Лобачевского

пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, 603950, РФ

e-mail: yakhta13@gmail.com

Аннотация. В жидкой фазе воды и водных растворов обнаружено присутствие прозрачных сферических структур, их периодическое возникновение, рост, разрушение и повторное возникновение, согласованное с колебаниями физико-химических параметров рассматриваемых жидкостей. Эти сферы состоят из жидкокристаллической воды, формирующей «зоны исключения» вокруг гидрофильных коллоидных частиц. Рост сфер приводит к снижению объема свободной воды и повышению осмотического давления, которое, по достижении критического значения, приводит к разрушению сфер. Таким образом, вся сложная динамика контролируется фазовыми переходами воды – из свободного в связанное (жидкокристаллическое) состояние и обратно. Осмотическое давление выступает в роли информационного посредника и синхронизатора фазовых переходов во всем объеме жидкости. Жидкокристаллические водные сферы проявляют свойства вязкой жидкости и испаряются при 300°C. При замерзании воды превращаются в ледяные шары. Обсуждается сходство жидкокристаллических сфер с «поливодой» и «донным льдом».

Ключевые слова: жидкие фазы воды, автоколебания, динамика мезоморфной структуры воды.

**PHASE TRANSITIONS OF WATER AS A SOURCE OF SLOW OSCILLATORY PROCESSES
IN LIQUID MEDIA**Yakhno T.A.¹, Yakhno V.G.¹, Zanozina V.F.²¹FSBSI "Federal Research Center The Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences"
46 Ulyanov Street, Nizhny Novgorod, 603950, RF²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod – National Research University

23 Gagarin Avenue, Nizhny Novgorod, 603950, RF

e-mail: yakhta13@gmail.com

Abstract. In the liquid phase of water and aqueous solutions, the presence of transparent spherical structures, their periodic appearance, growth, destruction and reappearance, consistent with fluctuations in the physical-chemical parameters of the liquids under study, was observed. These spheres consist of liquid-crystal water forming "exclusion zones" around hydrophilic colloidal particles. The growth of spheres leads to a decrease in the volume of free water and an increase in the osmotic pressure, which, after reaching a critical value, leads to the destruction of spheres. Thus, all complex dynamics is controlled by phase transitions of water - from free to bound (liquid crystal) state and back. Osmotic pressure acts as an information intermediary and synchronizer of phase transitions in the entire volume of the fluid. Liquid-crystalline aqueous spheres exhibit the properties of a viscous liquid and evaporate at 300 ° C. When the water freezes, they turn into ice balls. The similarity of liquid crystal spheres to "polywater" and "bottom ice" is discussed.

Key words: Liquid water phases, self-oscillations, dynamics of mesomorphic water structure.

Структура воды – наиболее спорная и сложная область исследований, поскольку трудно найти необходимый и достаточный набор инструментов для однозначной трактовки получаемых результатов. Однако множество прецизионных измерений физических свойств воды приводит исследователей к выводу о сосуществовании двух жидких фаз, отличающихся по величине дипольного момента, плотности, теплоемкости и теплопроводности, что обуславливает аномальное поведение воды по сравнению с простыми жидкостями при изменении температуры и давления [1,2]. Мы столкнулись с этой проблемой при испытаниях разработанной нами технологии высыхающей капли (ТВК) [3]. С помощью измерения акустомеханического импеданса (АМИ) регистрировали динамику интегральных механических свойств осадка высыхающих капель (3 мкл) коллоидных жидкостей. Оказалось, что если брать капли из одного и того же сосуда в течение нескольких часов через равные промежутки времени, то численные значения последовательных измерений предстают в виде квазигармонических осцилляций [4]. Этот процесс не угасает в течение нескольких суток и наблюдается в разных жидкостях. Параметры колебаний зависят от концентрации коллоидной фазы и не зависят от интенсивного перемешивания, контакта жидкости с воздухом, сохраняются при экранировании сосуда с жидкостью от внешних электромагнитных полей. Синхронно с этими колебаниями изменялось независимо измеренное поверхностное натяжение раствора и особенности структуризации высохших капель [4].

В рамках данной работы было обнаружено, что синхронные колебательные процессы свойственны не только высыхающему (BS_2) и высохшему (на 22,5 мин) осадку, но и жидкой фазе коллоидного раствора – через 0,5 мин от начала высыхания (см. рис. 1).

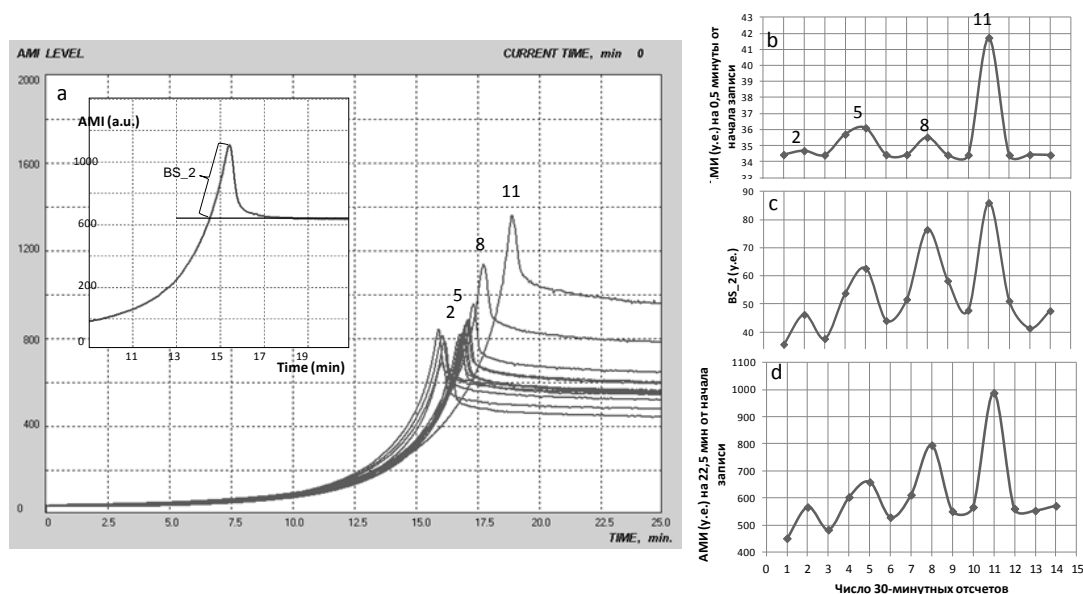


Рисунок 1 – Интерфейс программы отображения кривых АМИ (а). Цифрами обозначены номера капель, величина АМИ которых превышает средние значения. На врезке показан участок кривой АМИ, суммарная производная которого обозначается индексом BS_2. Справа – синхронные колебания величины АМИ высыхающих капель: через 0,5 минуты с начала высыхания (b), величины BS_2 (c) и величины АМИ через 22,5 минуты от начала высыхания (d)

При микроскопическом исследовании коллоидной жидкости (раствора сублимированного кофе) в тонком слое между предметным и покровным стеклами можно было наблюдать круги разных диаметров идеальной формы, окруженные коллоидными частицами. В центре кругов обычно присутствовала одна коллоидная частица (см. рис. 2,а). Постоянный объем капель, отбираемых из раствора каждые полчаса (5 мкл) и одинаковая площадь их растекания, обусловленная площадью покровного стекла (24x24 мм) позволяли измерять динамику роста и разрушения этих структур в течение нескольких часов [5]. Оказалось, что параметры колебаний размеров структур соответствуют наблюдаемым колебаниям величины АМИ и поверхностного натяжения раствора (методы исследования описаны в [5,6]). В высохших мазках раствора кофе, на воздухе, эти круги выглядели в виде сфер, состоящих из гомогенного светорассеивающего вещества с коллоидной частицей в центре (см. рис. 2,б).

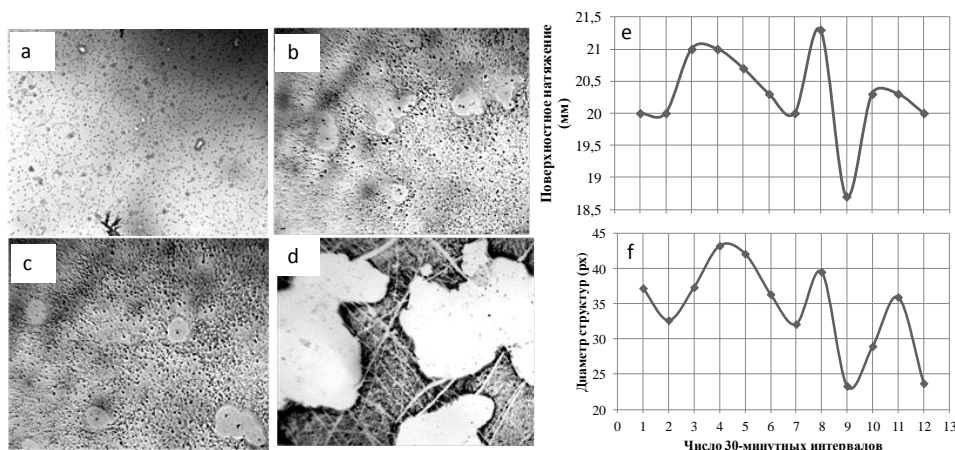


Рисунок 2 – Слева - микроскопические структуры в препаратах кофе (ширина каждого поля – 2,5 мм): а – жидкий образец под покровным стеклом; б – высушенный мазок кофе из раствора комнатной температуры; с – высушенный мазок кофе из раствора 60°C; д – слипшаяся масса из микроструктур в высохшем мазке кофе после центрифугирования жидкого раствора. Царапание тонкой проволокой оставляет полосы на подложке, но не повреждает поверхность массы. Справа – динамика поверхностного натяжения раствора кофе, измеряемая каждые полчаса (e) и измеряемый одновременно средний диаметр микроструктур в том же растворе (f)

Сферы были термостойки, не испарялись при комнатной температуре и легко слипались при грубых воздействиях (центрифугировании, изготовлении мазков). При попытке оставить след на поверхности слипшейся

массы острым предметом, проявляли свойства вязкой жидкости (см. рис. 1,d). Динамика размера круглых структур, измеренная в жидкой фазе, коррелировала ($r = 0,8$) с динамикой поверхностного натяжения раствора, измеренного одновременно (см. рис. 2,e,f). Экстракция растворимых органических веществ из водного раствора кофе гексаном и эфиром не приводила к исчезновению сфер, что подтверждает их неорганическую природу; колебательные процессы в жидкости также сохранялись. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа образца высушенного кофе на содержание воды представлены в виде зависимости массы выделившейся воды (ее отношения к массе анализируемой пробы, в масс.%) от температуры термодесорбции (см. рис. 3,a). Из полученной зависимости видно, что в интервале температур 200-300°C происходит разрушение кристаллогидратных комплексов, содержащих воду, за счет чего скачкообразно возрастает количество выделившейся из анализируемого образца воды. Математически полученные результаты могут быть описаны полиномом третьего порядка. В ИК-спектрограмме паров воды при этой температуре, кроме полосы, характерной для обычной воды, отмечена полоса с двумя пиками – 1595 и 1400 cm^{-1} (см. рис. 3,b).

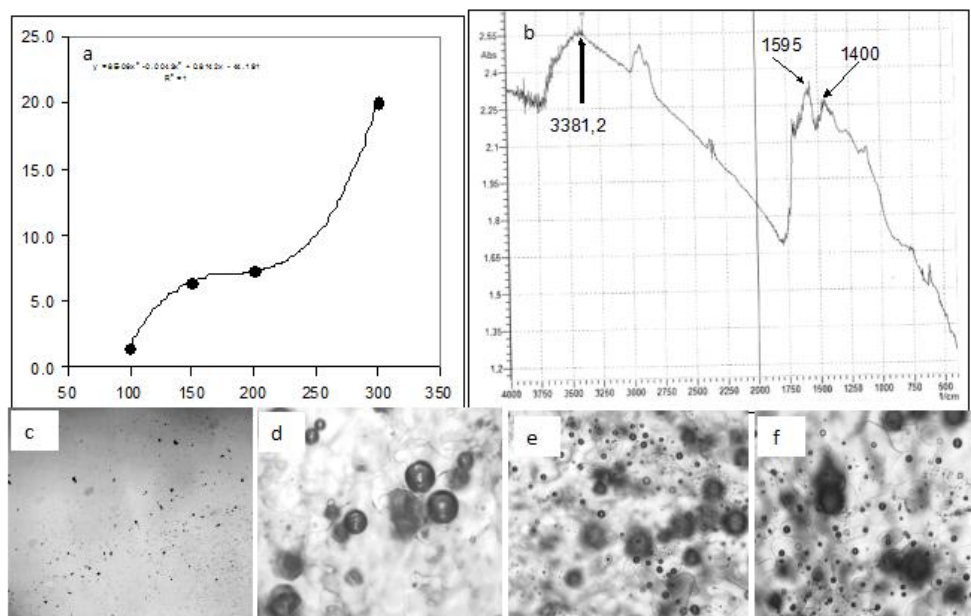


Рисунок 3 – Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа образца высушенного раствора кофе на содержание воды и водные микроструктуры: а - зависимость массовой доли выделившейся воды от температуры термодесорбции; б – ИК-спектр образца, высушенного при 300°C раствора кофе; с – микроструктуры в тонком слое (2 мм) жидкой водопроводной воды; д – микроструктуры в замороженной воде; (е,ф) – микроструктуры в процессе оттаивания замороженной воды – несмешивающиеся жидкие фазы (ширина каждого поля – 2,5 мм)

Следующую серию экспериментов проводили следующим образом. Водопроводная вода была разлита в новые пластмассовые чашки Петри слоем около 2 мм. При микроскопии в жидкой воде можно было наблюдать круглые жидкие структуры с частицей в центре (Рис. 3, с). Чашки были перенесены в морозильную камеру при -20°C и выдержаны там 30 минут. Наблюдение замерзшего льда проводили при комнатной температуре ($+20^{\circ}\text{C}$). Лед практически сразу начинал таять, но вначале обращали на себя внимание ледяные шары правильной формы, располагающиеся в верхней части льда (Рис. 3,d). Эта картина напоминала такое известное природное явление как «донный лед», которому пока не нашлось убедительного объяснения. При таянии ледяные шары превращались в жидкие округлые структуры с частицей внутри, не смешивающиеся с окружающей жидкостью (см. рис. 3,e,f). В работе [10] Б.В. Дерягин писал (с. 70): «По оптическим свойствам граничный слой однороден и анизотропен, подобно жидким кристаллам, и отделен от объемной фазы резкой границей раздела». Это описание соответствует также характеристике зон исключения – EZ [11]. Предполагается [8], что EZ организуется как слоистая структура из пластов гексагональных ячеек, образованных молекулами воды, где слои, в отличие от кристаллического льда, связаны между собой не жесткими водородными связями, а слабым электростатическим взаимодействием. Это обеспечивает скольжение слоев относительно друг друга, в результате EZ ведет себя как вязкая жидкость. Интересно вспомнить, что молекулярная структура легендарной «поливоды» (воды-II) была представлена авторами [7] именно в виде системы гексагональных ячеек, со специфическим поглощением в области 1595 cm^{-1} и 1400 cm^{-1} , испаряющуюся при температуре выше 200°C . Так в чем же разница? Было установлено, что «поливода» представляет собой прозрачную вязкую жидкость с плотностью 1,4, показателем преломления 1,48, нелетучую при комнатной температуре, с линейным ходом расширения в интервале $-40 - 60^{\circ}\text{C}$, переходящую при -40°C в стекловидное состояние благодаря увеличению вязкости [12]. Необходимо принять во внимание, что процедура получения «поливоды» была чрезвычайно сложной, а выход продукта – ничтожно мал, что затрудняло проведение полноценного анализа. Существование воды с аномальными

свойствами было оспорено в результате найденных в ее составе посторонних микропримесей [13,14]. В свете полученных нами данных есть основание полагать, что именно «примеси» служили заправкой для организации жидкокристаллических сфер. В таком случае даже присутствие «поливоды» в потовой жидкости [15] не может являться порочащим «чистоту эксперимента» фактором. Вопрос требует дальнейшего изучения.

Рассмотрение структуры и динамики воды на мезо- и макроуровне проливает свет и на некоторые не нашедшие до сих пор корректного объяснения природные явления. Это – появление ледяных шаров на берегах земных водоемов (см. рис. 4,а) и на поверхности Марса (см. рис. 4,б). Если водное происхождение первых не вызывает сомнений, то состав шаров с Марса не находит единого мнения у специалистов. Сферическую же форму в обоих случаях объясняют «обкаткой»: льдин – волнами, марсианской породы – ветром.

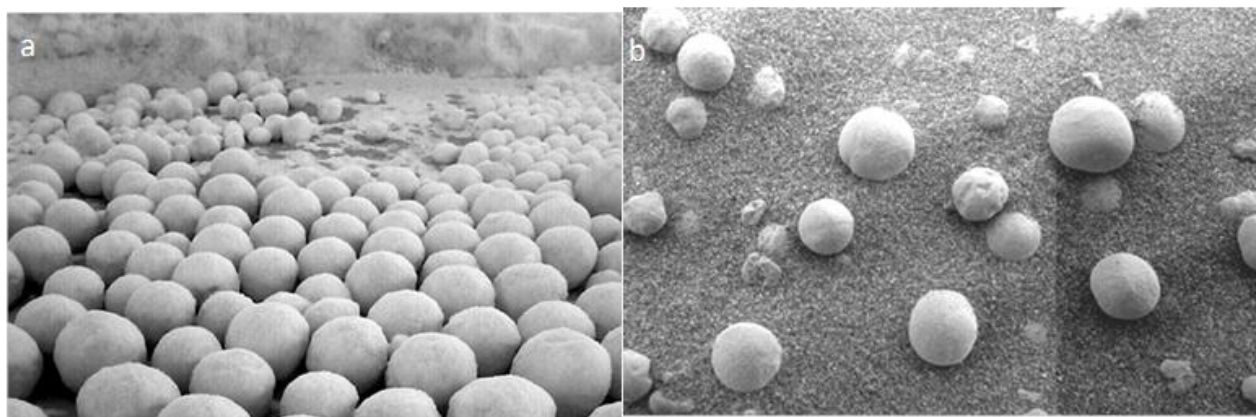


Рисунок 4 – Ледяные шары на берегу Оби [10] и шары неизвестной природы на Марсе [17]

Нам кажется маловероятным событием такая «обкатка», которая приводит к появлению во всех случаях идеально сферических форм. Такие формы могут появиться естественным образом при замерзании двухфазной воды (см. рис. 3,д). Логично предположить, что в природных условиях жидкокристаллические сферы, имеющие льдоподобное строение, при снижении температуры будут замерзать раньше окружающей их «свободной» более соленой воды, и могут быть вынесены (или не вынесены) волнами на берег. Похожий процесс мог бы быть реализован и на Марсе, где, по современной информации, тоже присутствует жидкая вода, в которой должны происходить те же процессы, что и на Земле (гидрофильность и гидрофобность должны существовать и на Марсе).

Таким образом, исследование структуры и динамики жидкой воды на мезоуровне позволило нам открыть новые стороны поведения водных сред и впервые четко визуализировать две водные фазы, существование которых было предсказано. Мы предложили пересмотреть концепцию «поливоды» (воды-II) в свете ранее не известных представлений, а также объяснить образование ледяных шаров в природных водоемах с новых позиций. Полученные результаты способствуют также пониманию механизма околочасовых колебаний, наблюдаемых в биологических объектах.

Список литературы / References:

1. Maestro L.M., Marqués, M.I., Camarillo, E. [et al.] On the existence of two states in liquid water: impact on biological and nanoscopic systems. *Int. J. Nanotechnol.*, 2016, vol. 13, no 8/9, pp. 667-677.
2. Gallo P., Amann-Winkel K., Angell C.A. [et al.] Water: A Tale of Two Liquids. *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, pp. 7463-7500.
3. Яхно Т.А. [и др.] Новая технология исследования многокомпонентных жидкостей с использованием кварцевого резонатора. Теоретическое обоснование и приложения. *ЖТФ*, 2009, т. 79, № 10, с. 22-29. [Yakhno T.A. [et al.] A New technology for studying multicomponent liquids using a quartz crystal resonator: theory and applications. *Technical Physics*, 2009, vol. 54, no. 10, pp. 1423-1430. (In Russ.)]
4. Яхно Т.А., Яхно В.Г. «Феномен капли кофе» и его временные флуктуации. Автономные колебательные процессы в коллоидных жидкостях. *ЖТФ*, 2017, т. 87, № 3, с. 323-330. [Yakhno T.A., Yakhno V.G. The coffee-drop phenomenon and its time fluctuations: self-sustained oscillations in colloidal liquids. *Technical Physics*, 2017, vol. 62, no. 3, pp. 347-354. (In Russ.)]
5. Яхно Т.А., Яхно В.Г. Медленные автоколебательные процессы в коллоидных жидкостях. Роль растворителя. Препринт. <http://biophys.ru/lib/sci/rhythm/484-rhythm-14> 30.11.2016. [Yakhno T.A., Yakhno V.G. Slow self-oscillatory processes in colloidal fluids. Role of the solvent. Preprint, <http://biophys.ru/lib/sci/rhythm/484-rhythm-14> 30.11.2016. (In Russ.)]
6. Yakhno T.A., Yakhno V.G. Water-induced self-oscillatory processes in colloidal systems by the example of instant coffee. *Journal of Basic and Applied Research International*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 70-83.
7. Lippincott E.R., Stromberg R.R., Grant W.H., Cessac G.L. Polywater. *Science*, 1969, vol. 164, pp. 1482-1487.

8. Pollack G. *The fourth phase of water: beyond solid, liquid and vapor*. Ebner & Sons publisher, Seattle WA, USA, 2013, 357 p, http://www.ivoviz.hu/files/GHP_thefourthphaseofwater.pdf.
9. So E., Stahlberg R., Pollack G.H. Exclusion zone as intermediate between ice and water. *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, 2011, vol. 153, doi:10.2495/WS110011.
10. Дерягин Б.В. Мир коллоидно-поверхностных явлений. *Вестник АН СССР*, 1990, т. 9, с. 68-74. [Derjagin B.V. The world of colloid-surface phenomena. *Vestnik AN SSSR*, 1990, vol. 9, pp. 68-74. (In Russ.)]
11. Zheng J., Chin W-C, Khijniak E. [et al.] Surfaces and interfacial water: Evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 127, pp. 19-27, <http://courses.washington.edu/bioe555/Zheng.pdf>.
12. Дерягин Б.В. Новые данные о сверхплотной воде. *УФН*, 1970, т. 4, с. 726-728. http://ufn.ru/ufn70/ufn70_4/Russian/r704j.pdf. [Derjagin B.V. New data on superdense water. *Physics – Uspekhi*, 1970, vol. 13, no. 2, pp. 305-308. http://ufn.ru/ufn70/ufn70_4/Russian/r704j.pdf (In Russ.)]
13. Rousseau D.L., Porto S.P. Polywater: Polymer or Artifact? *Science*, 1970, vol. 167, no. 3926, pp. 1715-9.
14. Davis R.E., Rousseau D.L., Board R.D. "Polywater:" evidence from electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) of a complex salt mixture. *Science*, 1971, vol. 171, no. 3967, pp. 167-70.
15. Rousseau D.L. "Polywater" and sweat: similarities between the infrared spectra. *Science*, 1971, vol. 171, no. 3967, pp. 170-172.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ И НЕЙТРОФИЛОВ

Новиков В.В.¹, Яблокова Е.В.¹, Новикова Н.И.², Пономарев В.О.¹

¹ФГБУН Институт биофизики клетки РАН

ул. Институтская, 3, г. Пушино, Московская обл., 142290, РФ

e-mail: docmag@mail.ru

²Филиал ФГБУН Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

просп. Науки, 6, г. Пушино, Московская обл., 142290, РФ

Аннотация. Показано, что воздействие комбинированными постоянным (42 мкТл) и коллинеарным ему очень слабым переменным низкочастотным (1 Гц, 600 нТл; 4,4 Гц, 100 нТл; 16,5 Гц, 160 нТл) магнитными полями на гепаринизированную и разбавленную кровь при физиологических температурах вызывает значительное усиление ее хемилюминесценции после добавки люминола. Для проявления этого эффекта не требуется дополнительного применения химических активаторов респираторного взрыва. В отличие от этого, предварительное часовое экспонирование суспензии нейтрофилов в слабых КМП вызывает значительное усиление хемилюминесценции этих клеток только в ответ на введение малых концентраций активатора респираторного взрыва - формилированного пептида N-formyl-Met-Leu-Phe в присутствии люминола. Сама реакция нейтрофилов на введение люминола без активаторов респираторного взрыва слабо выражена.

Ключевые слова: магнитное поле, кровь, нейтрофилы, активные формы кислорода, хемилюминесценция.

SPECIALITIES OF INFLUENCE OF WEAK MAGNETIC FIELDS ON CHEMILUMINESCENCE OF WHOLE BLOOD AND NEUTROPHILS

Novikov V.V.¹, Yablokova E.V.¹, Novikova N.I.², Ponomarev V.O.¹

¹Institute of Cell Biophysics, Russian Academy of Sciences

Institutskaya St., 3, Pushchino, Moscow Region, 142290, Russia

e-mail: docmag@mail.ru

²Branch of Shemyakin and Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

6 avenue of Science, Pushchino, Moscow Region, 142290, Russia

Abstract. It is shown that the combined effect of a static magnetic field (42 mT) and low-frequency collinear very weak alternating magnetic field with low frequency (1 Hz, 600 nT; 4.4 Hz, 100 nT; 16.5 Hz, 160 nT) on heparinized and diluted blood at physiological temperatures, resulted in a sharp increase in its chemiluminescence after addition of luminol. No additional use of chemical respiratory explosion activators is required for manifestation of this effect. In contrast, preliminary hourly exposure of a neutrophil suspension in weak magnetic fields significantly increases the chemiluminescence of these cells only in response to addition of small concentrations of the respiratory burst activator - the formylated peptide N-formyl-Met-Leu-Phe in presence of luminol. The response of the neutrophils on addition of luminol without activators of respiratory explosion is poorly expressed.

Key words: magnetic field, blood, neutrophils, reactive oxygen species, chemiluminescence.

Нами в экспериментах на цельной крови млекопитающих [1-3] и отдельных клеточных субпопуляциях (нейтрофилах) [4,5] методами активированной хемилюминесценции и флуоресцентной спектроскопии показано усиление генерации свободных радикалов и других активных форм кислорода (АФК) в результате действия комбинированных постоянного и низкочастотного переменного магнитных полей (КМП) с очень слабой переменной составляющей (менее 1 мкТл). В этих работах был в частности зарегистрирован праймирующий