

Влияние динамики замораживания водной среды на каталитическую активность талой воды

К. Л. ДАНИЛОВ, канд. техн. наук Л. А. АКУЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Д-р хим. наук К. К. КАЛНИНЬШ

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004, Санкт-Петербург, В. О., Большой пр., 31

Д-р хим. наук Н. Л. ЛАВРИК

Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3

Г. А. ФОКИН

ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург»

196128, Санкт-Петербург, ул. Варшавская, 3

Effect of dynamics of water solution freezing on catalytic activity of resultant melting water was studied. Rising movement rate of crystallization front was shown to cause non-monotonous character of changing water catalytic properties. It was stated that under optimal conditions of the process catalytic activity of melting water was 2–3 times higher than that of the initial liquid that undergone freezing.

Key words: cryogenic freezing, movement rate of crystallization front, melting water, catalytic activity, biostimulating action.

Ключевые слова: криогенное замораживание, скорость движения фронта кристаллизации, талая вода, каталитическая активность, биостимулирующее действие.

Введение

Талая вода на протяжении тысячелетий рассматривалась человечеством как магическое вещество, систематическое потребление которого обеспечивает долголетие и стимуляцию основных процессов жизнедеятельности организмов животного и растительного происхождения.

Подобная точка зрения популяризируется и сегодня, особенно в средствах массовой информации [1], [2] и научно-популярных изданиях [3].

Подтверждение тезиса о биостимулирующем действии талой воды может быть найдено и в серьезных научных публикациях, появившихся на рубеже 50–60-х годов прошлого века [4].

Учеными из г. Томска установлено, что снеговая вода — стимулятор роста и продуктивности животных и растений. В частности, было замечено ее необычайно сильное биологическое действие на подопытных лабораторных животных. Мыши, которых поили снеговой водой, дали

почти вдвое больше мышат, чем обычно, причем более крупных и крепких. И в дальнейшем они росли быстрее, чем мыши, получавшие обычную воду. Подобные положительные эффекты наблюдались в увеличении плодовитости кур и свиней. Также проводились опыты в теплицах на огурцах, которые при поливе дали урожай 210 % к контрольным, а те, у которых еще и замачивали семена этой водой, — 290 %. Кроме того, отмечается, что урожай редиса при поливе снеговой водой повысился на 230 %.

К сожалению, интерес к биологическому аспекту работ был утрачен, и немногочисленные современные авторы, в основном, ограничиваются цитированием предшественников.

В основе подобной позиции — большой разброс и отсутствие воспроизводимости результатов, достигаемых различными группами исследователей.

При этом практически игнорируется тот факт, что для корректности сопоставления недостаточно только фор-

мального совпадения терминологической идентичности обозначений, используемых при тестировании продуктов, — «талая вода».

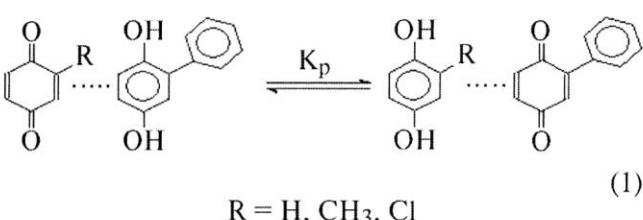
Нужны объективные, поддающиеся инструментальному контролю показатели биологической ценности той или иной партии тестируемой талой воды. Это, как представляется, не в последнюю очередь должно зависеть от технологии ее приготовления. В настоящей работе предпринята попытка восполнить существующий пробел.

Материалы и методы

В экспериментах использована вода из сети питьевого водоснабжения Санкт-Петербурга, предварительно выдержанная в течение суток.

В качестве критерия каталитической (биологической) ценности жидкости принята константа скорости реакции переноса водорода в системе хинон—гидрохинон [5], а технологического параметра производства талой воды — температура замораживания исходной водной среды.

Методика [5] основана на измерении с помощью спектров поглощения скорости окислительно-восстановительного превращения (1) в системе хинон—гидрохинон:



Один из продуктов реакции (1) — фенил-п-бензохинон — регистрировался по полосе поглощения в видимой области спектра при частоте $26\,700\text{ cm}^{-1}$.

Кинетические кривые прямой и обратной реакций во всех случаях при больших значениях времени стремятся к некоторой равновесной концентрации $c_p = x_p$, которая зависит от концентрации исходных реагентов c_1 и c_2 (2):

$$K_p = x_p^2 / (c_1 - x_p)(c_2 - x_p), \quad (2)$$

где K_p — константа равновесия. Экспериментальная процедура включала измерение собственно кинетической кривой и нахождение равновесной концентрации $c_p = x_p$. Далее решалось дифференциальное уравнение (3)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_1 - x)(c_2 - x) - k_{-1}x^2 \quad (3)$$

и вычислялась искомая константа скорости k_1

$$k_1 t = \frac{1}{x_2 - x_1} \ln \left| \frac{x - x_2}{x - x_1} \frac{x_1}{x_2} \right|, \quad (4)$$

где x — текущая концентрация одного из реагентов реакции (1);

x_1 и x_2 — обобщенные концентрации, выражющиеся через c_1 , c_2 и K_p .

Выбор температуры замораживания исходной водной среды как определяющего технологического параметра производства талой воды обусловлен тем, что существенное влияние температуры (скорости) замораживания на ряд параметров талой воды (содержание примесей, изотопов) ранее уже было отмечено в работах [6–8].

Частичному замораживанию (доля льда 0,3–0,5) подвергали 1 л жидкости, используя установку и методические приемы [9, 10].

Диапазон температур охлаждающей среды в морозильной камере составлял от минус 2 до минус 150°C .

Талую воду получали быстрым (2–3 мин) расплавлением льда в специальном сосуде из нержавеющей стали, который размещался на водяной бане. Температура талой воды при проведении анализа составляла 22°C .

Исследования исходной воды и образцов воды, подвергнутых процедурам замораживания и последующего оттаивания, проводились спектрофотометрическим методом по поглощению одного из продуктов реакции (1) фенил-п-бензохинона на частоте $26\,700\text{ cm}^{-1}$ [5].

По сравнению с исходной водой (контроль) масштаб изменения каталитической активности талой воды (N) оценивали по соотношению

$$N = \frac{K_p}{K_{p0}}, \quad (5)$$

где K_p , K_{p0} — константы скорости химической реакции в системе хинон—гидрохинон в тестируемой (талой) и исходной (контрольной) воде, соответственно.

Параллельно с определением каталитической активности талой воды регистрировались значения ее водородного показателя pH.

Определение величины pH осуществляли с использованием профессионального pH-метра фирмы "Sartorius".

Изменение кислотно-щелочного баланса водной среды в результате ее перекристаллизации оценивали по соотношению

$$\Delta C_1 = C_1 - C_0, \quad (6)$$

где C_0 , C_1 — абсолютные значения pH исходной и талой воды, соответственно;

ΔC_1 — относительное изменение величины pH талой воды.

Результаты исследования

На рис. 1 показаны типичные кинетические кривые равновесной реакции (1) для исходной водопроводной воды (кривая 1) и талой воды (кривая 2), полученной из льда, сформированного при криогенных температурах.

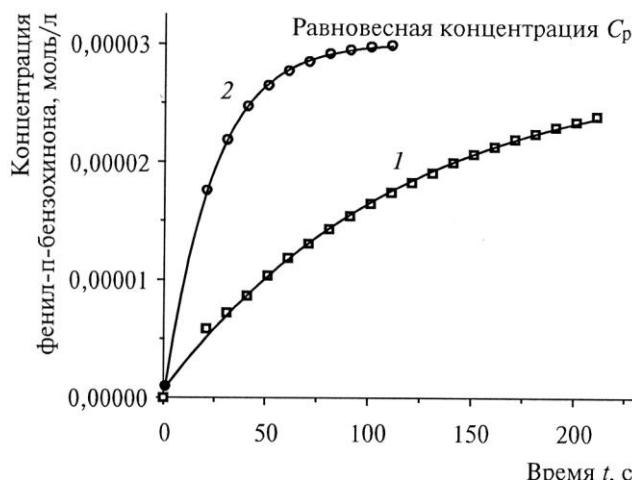


Рис. 1. Кинетические кривые реакции фенил-п-гидрохинона с п-бензохиноном:
1 — исходная водопроводная вода; 2 — талая вода

Видно, что в талой воде имеет место заметное увеличение скорости реакции. Однако отмеченная тенденция сохраняется далеко не во всем исследованном диапазоне температур замораживания.

Результаты обработки опытных данных, выполненных на основе соотношения (5) в зависимости от температуры среды в камере холодильной установки при замораживании воды (pH составляет от 5,8 до 6,1), представлены на рис. 2.

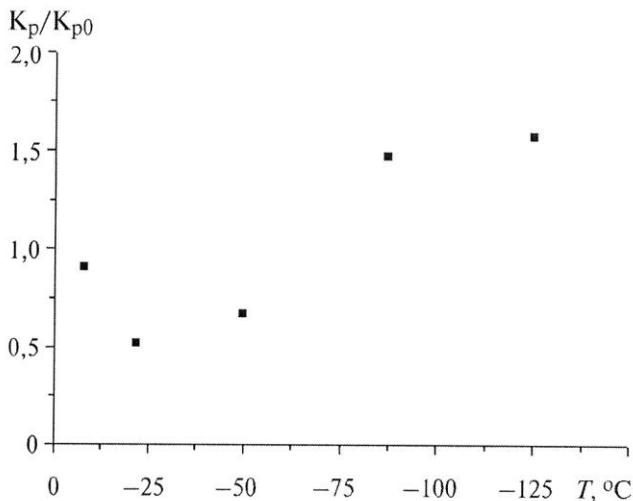


Рис. 2. Изменение каталитической активности талой воды в зависимости от температурных условий формирования льда

Анализ этих данных позволяет сделать следующие заключения:

1. Температура замораживания, определяющая скорость формирования льда, оказывает существенное влияние на каталитическую активность получаемой талой воды.

2. Зависимость каталитической активности талой воды от температуры замораживания имеет немонотонный характер. Столь же немонотонный характер носит изменение кислотно-щелочных свойств талой воды.

3. При относительно высоких температурах замораживания (от минус 8 до минус 50 °C) каталитическая активность талой воды не превышает аналогичных показателей, характерных для исходной водной среды.

4. Заметный рост каталитической активности талой воды наблюдается при смещении параметров замораживания в область криогенных температур.

5. В оптимальных температурных условиях получения льда каталитическая активность талой воды может быть не менее чем в 2 раза выше соответствующего показателя для исходной воды.

На рис. 3 приведены данные, характеризующие изменение значений pH талой воды по отношению к уровню кислотности исходной водопроводной воды.

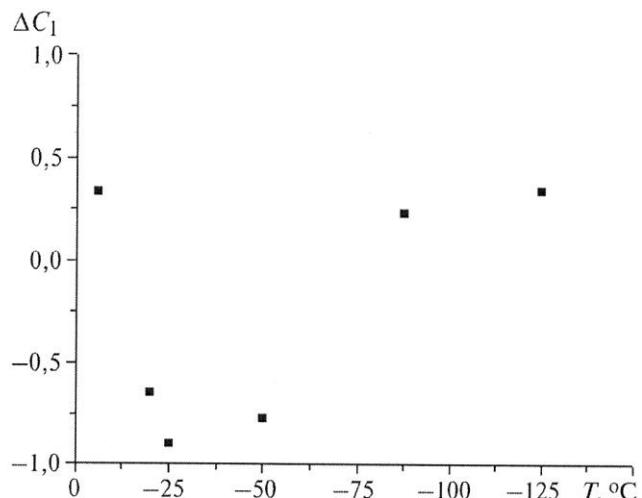


Рис. 3. Зависимость кислотно-щелочных свойств талой воды от температуры термостатирования замораживаемой воды

Максимум эффекта подкисления талой воды приходится на область температур замораживания порядка минус 25 °C. После этой температуры наблюдается интенсивное подщелачивание, которое продолжается вплоть до значений криогенных температур. Отмеченная тенденция справедлива для условий фронтально направленной кристаллизации слоя льда.

При образовании шуги льда — явления, характерного для зоны малых температурных напоров, тенденция изменения кислотно-щелочных свойств талой воды имеет

принципиально иной характер. Щелочные свойства воды повышаются, напротив, при уменьшении скорости замораживания.

Обсуждение результатов

Ранее в литературе отмечен факт небольшого подщелачивания воды в процессе ее перекристаллизации [11]. Неожиданностью оказалась резкая зависимость эффекта от температурных условий кристаллизации, который изменяется не только по масштабу, но и по знаку (см. рис. 3).

В целом выявленные закономерности изменения каталитических и кислотно-щелочных свойств талой воды удовлетворительно коррелируют с общей концепцией, сформулированной в работе [5].

Учитывая прямую взаимосвязь степени кислотности водной среды с ее каталитической (биологической) активностью, становится очевидной возможность принципиально различных реакций объектов живой природы на воздействие продукта, определяемого обычно термином «талая вода».

В определенных случаях она может способствовать как ускорению (при подщелачивании), так и замедлению (при подкислении) биохимических реакций в живом организме.

Возможность изменения в широких пределах каталитической активности талой воды в зависимости от особенностей технологии ее получения (см. рис. 2) наряду с другими факторами (изотопный состав, содержание примесных компонентов и т. д.), безусловно, следует учитывать при постановке и проведении работ по оценке последствий ее биологического воздействия на объекты животного и растительного происхождения. Не исключено, что именно этот фактор обуславливает основную погрешность и разброс данных при осуществлении работ данного направления.

Список литературы

1. Вилкова И. Обычную водопроводную воду можно превратить в целебную. Замороженная вода // Российская газета. 2009. № 67.
2. Белянин В. С., Романова Е. Золотая пропорция. Новый взгляд // Наука и жизнь. 2003. № 6.
3. Гуман А. К. Особенности талой воды // Структура и роль воды в живых организмах. 1966. Вып. 1.
4. Родимов Б. Н. // Сельское хозяйство Сибири. 1961. № 7.
5. Калниныш К. К., Павлова Л. П. Вода — родник жизни. — СПб.: Изд. центр СПГУТД, 2005.
6. Лаврик Н. Л., Борискин В. В., Данилов К. Л., Бреднев В. А. Изучение эффективности очистки воды от фенола методом неполного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. Вып. 3.
7. Лаврик Н. Л., Борискин В. В., Данилов К. Л., Бреднев В. А. Изучение эффективности очистки воды от сульфатов металлов методом неполного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. Вып. 1.
8. Данилов К. Л., Борискин В. В., Фокин Г. А., Лаврик Н. Л. Влияние скорости и доли замораживания воды на сепарацию изотопов водорода и кислорода // Биофизика. 2009. Т. 54. Вып. 5.
9. Данилов К. Л., Лаврик Н. Л., Акулов Л. А. Талая вода. Мифы и реальность. В сб. «Проблемы техники и технологии пищевых производств». Деп. в ВИНИТИ. — 2007. № 550.
10. Данилов К. Л., Лаврик Н. Л., Акулов Л. А. Очистка воды от микропримесей ионов металлов методом перекристаллизации. В сб. «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке». — СПб.: СПбГУНиПТ, 2007.
11. Зелепухин В. Д., Зелепухин И. Д. Ключ к живой воде. — Алма-Ата: Кайнар, 1987.