



УДК 577.344.2; 544.431.7; 577.337; 57.032

В.Л. Воейков, Е.В. Буравлева, А.А. Федоренко, С.И. Малышенко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Биологический факультет, Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 12,
E-mail: v109028v1@yandex.ru*

НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В БИКАРБОНАТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ОБНАРУЖИВАЮТ СХОДСТВО С ПРОЦЕССАМИ РАЗВИТИЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

АННОТАЦИЯ

Внесение H_2O_2 в бикарбонатные водные растворы (БВР) инициирует в них развитие окислительно-восстановительных процессов, сопровождающихся постепенно усиливающимся излучением фотонов (ИФ), которое не угасает в течение многих месяцев. В наборе идентичных проб, отобранных из одной порции активированного БВР, наблюдается нетривиальная динамика изменения «разброса результатов». Сразу после отбора проб из порции БВР среднеквадратичное отклонение от среднего значения интенсивности ИФ в различных пробах сравнительно невелико, через несколько дней оно многократно возрастает, а затем различия между «параллельными пробами» начинают сглаживаться, и среднеквадратичное отклонение существенно снижается. «Разброс данных» обусловлен не гладким, а ярко выраженным дискретным характером распределения результатов, наличием «разрешенных» и «запрещенных» неравновесных состояний в БВР. Протекающие в БВР процессы обнаруживают черты «детерминированного хаоса», стремящегося к некоему аттрактору. Подобным образом ведут себя развивающиеся биологические системы. Это явление обладает признаками «эквивифинальности», характерного свойства биологических систем, которые, начиная развитие из одного исходного состояния, движутся затем по расходящимся траекториям, но далее начинают «стремиться» к одинаковому для всех состоянию. Примечательно, что это свойство характерно для активированного БВР, который в известном смысле является прототипом живых систем.

СВЕРХ-СЛАБОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, АКТИВНЫЕ ФОРМЫ КИСЛОРОДА, БИКАРБОНАТ, РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ, НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЭКВИФИНАЛЬНОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано [1], что в бикарбонатных водных растворах (БВР) постоянно продуцируются супероксид-радикал, и другие активные формы кислорода (АФК). Реакции с участием АФК сопровождаются генерацией энергии электронного возбуждения, которая обеспечивает поддержание бикарбонатных водных систем в устойчиво неравновесном состоянии. При определенных условиях часть этой энергии может излучаться из системы в виде фотонов, принадлежащих к видимой части спектра, и излучение фотонов (ИФ) можно регистрировать с использованием высокочувствительных фотоумножителей. Внесение в БВР

H_2O_2 в концентрации, превышающей 0,005%, активирует в них процессы генерации АФК, и такие растворы в присутствии люминофора люминола становятся стабильными источниками ИФ. Активированные БВР излучают фотоны в течение многих месяцев, даже если они находятся в герметично закрытых пробирках или флаконах и в темноте [2]. Благодаря тому, что активированные БВР устойчиво пребывают в неравновесном (возбужденном) состоянии, они проявляют высокую чувствительность к действию низкоинтенсивных физических и химических факторов, в частности, факторов космофизической природы (лунные и солнечные затмения, геомагнитные бури) а также к внесению в них препаратов биологически активных веществ (в частности, гидратированных фуллеренов C_{60}) в сверхнизких концентрациях [2, 3].

Одной из проблем, с которой мы столкнулись при работе с активированными перекисью водорода БВР была значительная разница в интенсивности излучения из «параллельных» образцов, приготовленных из одного запасного раствора бикарбоната после внесения в него H_2O_2 и люминола, даже после тщательного перемешивания запасного раствора. В ходе последующей инкубации полученных образцов различия в интенсивности ИФ, как правило, возрастали, и нередко становились многократными. Такое разнонаправленное поведение индивидуальных проб, которые были получены из одного сосуда, содержащего, предположительно, гомогенный раствор, и находящихся в максимально близких условиях, противоречит общепринятым представлениям о том, что отличия в свойствах отдельных проб объясняются методическими причинами и должны лежать в пределах методических погрешностей. В то же время в нашей экспериментальной системе не только амплитуда «разброса результатов измерений» превышала все разумные пределы, но она (амплитуда) закономерно менялась во времени с момента приготовления образцов. Настоящая работа посвящена анализу этих закономерностей развития сопровождающихся излучением фотонов окислительно-восстановительных процессов в активированных перекисью водорода бикарбонатных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали следующие реактивы: NaHCO_3 (Riedel-de Haen), деионизированную воду, полученную путем очистки дистиллированной воды на приборе ELSICO-NPLC, H_2O_2 (категория “Медицинская”, 35-37%, ООО “Авогадро”, Москва), люминол (5-амино-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндион, research grade), Sigma, США, диметилсульфоксид (for synthesis, Serva, ФРГ).

Раствор NaHCO_3 (5 мМ) (БВР) готовили на деионизированной воде, вносили в него из запасного 3% раствора H_2O_2 до конечной концентрации 0,005-0,01% и люминол из запасного 10 мМ раствора в диметилсульфоксиде до конечной концентрации 10 мкМ. Как правило, готовили 100 мл БВР в 200-мл стаканах и внесение в них H_2O_2 и люминола проводили при постоянном перемешивании раствора, стоящего на качалке. После смешивания всех реагентов из раствора отбирали по 1 мл в 1,5-миллилитровые пробирки Эппендорф, которые герметично закрывали крышками и хранили в штативах в темноте при комнатной температуре.

После заполнения пробирок излучение из них регистрировали работающим в режиме одиночных фотонов хемилюминометром Биотокс 7А (АНО «Инженерный центр-экология», Россия). Биотокс 7А оснащен фотоумножителем 9750QB/1 (EMI Electronics) с диаметром фотокатода 5 см (темновой ток ~ 20 имп./сек). Область спектральной чувствительности ФЭУ составляет 380-710 нм, а максимальная чувствительность лежит в области 450 нм. Интенсивность излучения измеряли с дискретой 1 с (имп./с). Излучение из пробирок, заполненных раствором, отобранным из одного стакана с активированным БВР, регистрировали сразу после их заполнения аликвотами раствора, а затем через промежутки времени, указанные на графиках. Излучения из каждой пробирки регистрировали в течение не менее 10 с. Расчеты средних значений ИФ для каждой серии измерений,

среднеквадратичных отклонений от среднего, построение графиков проводили с использованием штатного программного обеспечения пакета Excel или специально написанных макросов для этого пакета.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены результаты непрерывной регистрации ИФ из отдельных пробирок Эппендорф, содержащих по 1 мл БВР, в которые, в отличие от стандартной процедуры приготовления проб, описанной выше, непосредственно вносили H_2O_2 и люминола до указанных в разделе «Материалы и методы» конечных концентраций. На рис. 1А представлена кинетика изменения интенсивности ИФ в течение 10 мин после внесения H_2O_2 и люминола в пробирку, а на рис. 1Б – в течение 24 часов после активации БВР.

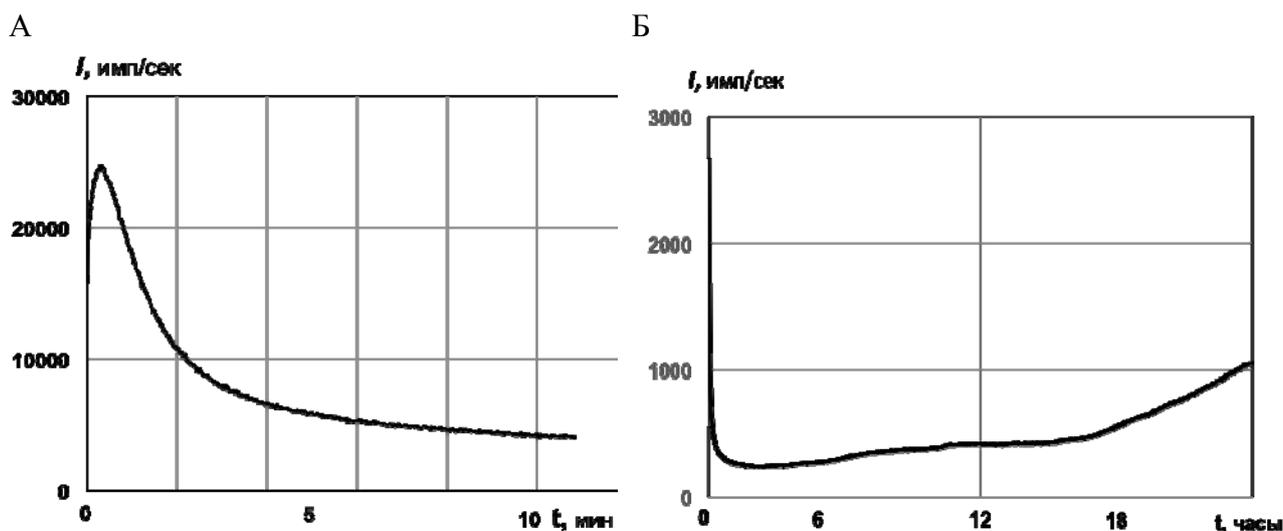


Рис. 1. Кинетика изменения интенсивности излучения фотонов из пробирки Эппендорф, содержащей 1 мл активированного БВР (А) течение 10 мин и (Б) в течение 24 часов после внесения в БВР перекиси водорода и люминола до конечных концентраций 0,01% и 10 мкМ, соответственно. Пробирки были герметично закрыты. Каждая пробирка в течение всего времени измерения стояла в камере детектора фотонов Биотокс 7А

Как видно из приведенных на рисунке графиков, сразу после активации раствора перекисью и внесения в него люминола наблюдается кратковременная вспышка излучения с последующим ее затуханием. Такая кинетика ИФ кажется естественной, поскольку ожидается, что перекись водорода должна окислять люминол, и излучение должно угасать по мере исчерпания в растворе реагентов. Однако через несколько часов интенсивность излучения начинает постепенно возрастать. Это свидетельствует о том, что со временем в активированном БВР реакции с участием активных форм кислорода (АФК) начинают протекать все более интенсивно.

При работе с активированными H_2O_2 БВР было замечено, что интенсивности ИФ из «параллельных» образцов, т.е. из пробирок, которые были заполнены пробами, взятыми из одного перемешиваемого раствора, могли отличаться в десятки раз. То, что столь значительный «разброс результатов» не объясняется методическими погрешностями, следует из результатов измерений интенсивности ИФ из индивидуальных пробирок при длительном мониторинге их поведения. На рис. 2 представлены данные измерений ИФ из 28 пробирок через короткое время после их заполнения активированным H_2O_2 БВР, взятым из одного сосуда, и через сутки пребывания БВР в тех же самых пробирках.

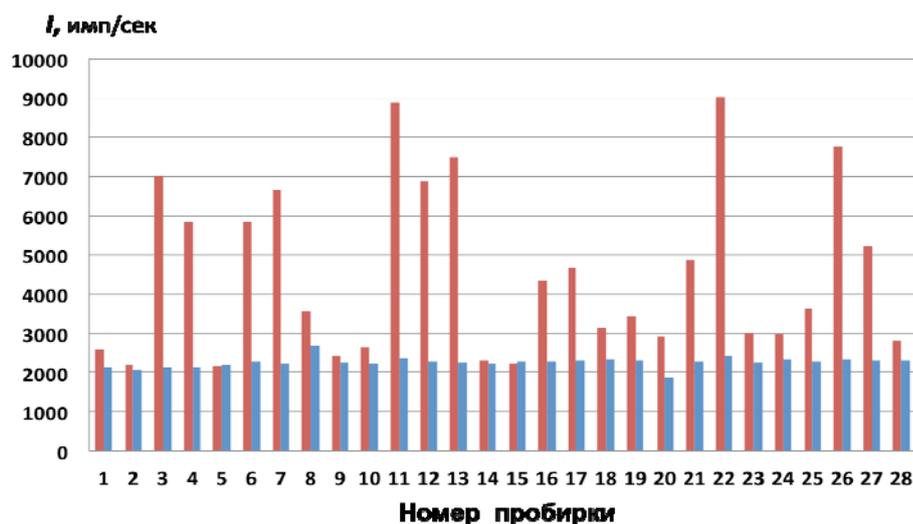


Рис. 2. Интенсивность ИФ из серии пробирок Эппендорф, в которые последовательно (согласно номерам пробирок) вносили по 1 мл активированного H_2O_2 БВР, содержащего люминол. Измерения проводили через 20 мин после начала заполнения пробирок (столбики синего цвета) и после 1 суток пребывания этих пробирок в штативе, находящимся в закрытой от света коробке при комнатной температуре ($22^\circ C$)

Как видно из результатов, представленных на рис. 2, «разброс результатов» для 28 параллельных образцов сразу после их приготовления укладывается в «нормальный» диапазон. Среднеквадратичное отклонение от среднего (2260 имп./с) составляет 6%, и из массива данных несколько выпадают лишь 2 образца – пробирка № 8 (2690 имп./с) и пробирка № 20 (1870 имп./с). Если из массива данных исключить эти два «выброса», среднеквадратичное отклонение снижается до 3,6%.

Однако уже через сутки различия в интенсивности ИФ из разных пробирок становятся многократными за счет того, что в некоторых из них интенсивность ИФ вырастает в 3-4 раза, тогда как в других не меняется. Интересно отметить, что разница между пробирками номер 8 и 20 за сутки не только не возросла, а даже несколько сгладилась. В целом же через сутки среднее значение интенсивности излучения возросло до 4500 имп./с, а среднеквадратичное отклонение от среднего – до 48%.

Результаты мониторинга за изменением интенсивности ИФ из каждой индивидуальной пробирки в течение месяца после их приготовления представлены на рис. 3. Видно, что интенсивность ИФ в разных пробирках достигает максимума в разное время – от трех до 6 суток. В большинстве пробирок максимальный уровень излучения сохраняется в течение 8 суток, а затем наблюдается тенденция к его снижению.

На квази-стационарной стадии в большинстве пробирок отмечается три волны повышения и снижения интенсивности излучения. Эти волны в определенной степени коррелировали с изменением температуры в помещении, где хранились пробирки, однако корреляция эта не была жесткой. Так в период между 68 и 145 часами интенсивность ИФ из одних пробирок увеличилась, из других уменьшилась, из третьих изменилось мало.

Сравнение изменения значений среднеквадратичной амплитуды «разброса результатов» (s , % от средних значений) с изменением усредненных значений интенсивности ИФ для всего набора пробирок на разные сроки после приготовления этого набора, приведено на рис. 4. Как видно из представленных графиков, среднеквадратичное отклонение от среднего резко возрастает с ростом интенсивности ИФ из пробирок с активными БВР и достигает максимума на этапе максимальной скорости роста интенсивности ИФ, после чего «разброс данных» начинает быстро снижаться. При выходе на стационарный уровень интенсивности ИФ вариации средней интенсивности ИФ не влияют на тенденцию к снижению среднеквадратичного отклонения от среднего. На этапе снижения средней интенсивности ИФ среднеквадратичное отклонение от среднего стабилизируется на уровне, который в несколько раз ниже его максимальных значений.

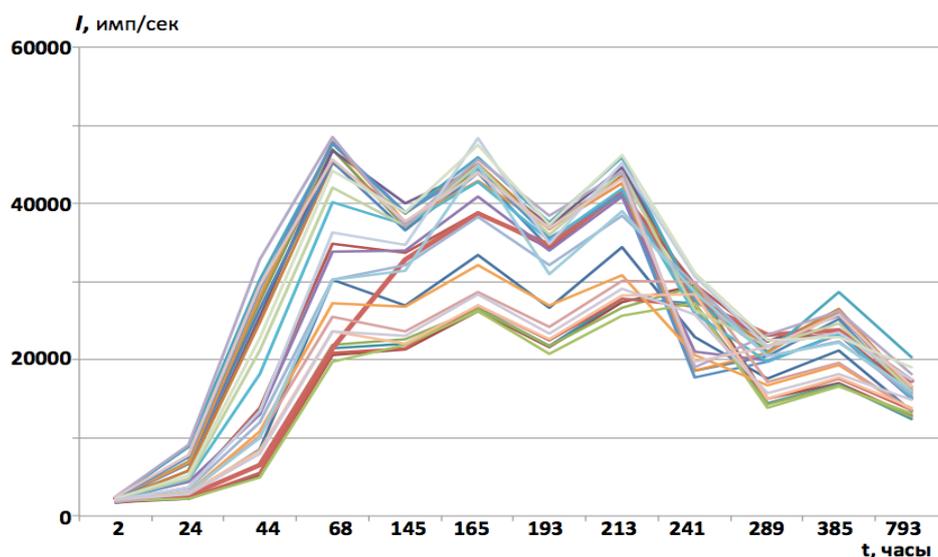


Рис. 3. Динамика изменения интенсивности ИФ из каждой из 28 индивидуальных пробирок, в которые внесли пробы активированного БВР из одной порции запасного раствора, отслеживаемая в течение месяца после приготовления образцов

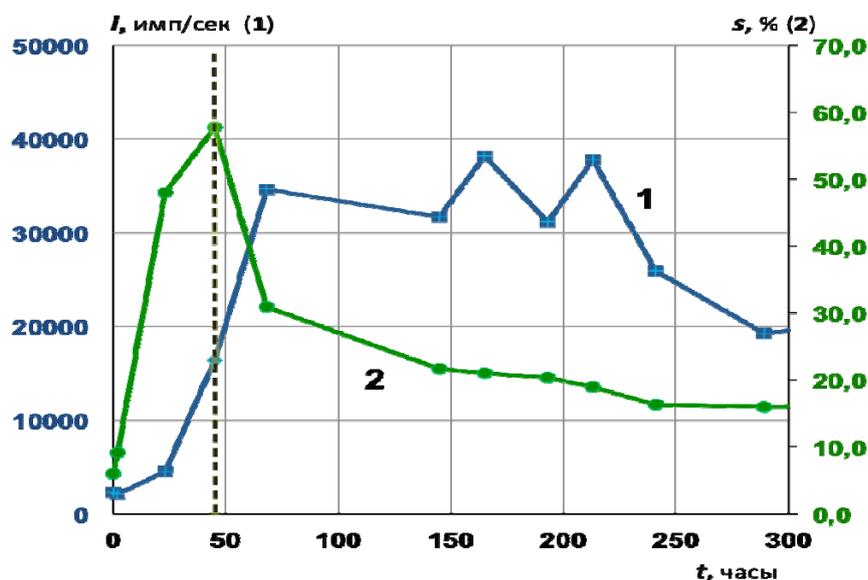


Рис. 4. Сопоставление изменений средних значений интенсивности ИФ (кривая 1, левая ось ординат) из 28 пробирок с активированным БВР с изменением среднеквадратичного отклонения от среднего (кривая 2, правая ось ординат, s , % от средних значений) в течение 300 часов после заполнения пробирок активированным БВР

Еще одной особенностью поведения активированных БВР, распределенных по серии индивидуальных пробирок, является то, что «разброс результатов» между ними ни в коей мере не подчиняется стандартному гауссову или другому «гладкому» распределению измеряемых величин. Уже на рис. 2 можно заметить, что через 1 сутки после заполнения одинаковых пробирок порциями активированного БВР, взятыми из одного сосуда, происходит «расслоение» значений интенсивности ИФ из разных пробирок на 2 группы – в одних оно за сутки заметно выросло, в других мало или совсем не изменилось по сравнению со значениями, полученными сразу после заполнения пробирок БВР. Как видно из рис. 5, А такое «расслоение» результатов на 2 основные группы сохраняется и в дальнейшем. Однако в ходе развития процессов, сопровождающихся ИФ, в отдельных случаях возможно «перескакивание» образца из одной группы в другую. На рис. 3 видно, что в период с 68 по 145 час интенсивность ИФ из по крайней мере 3 пробирок выростла настолько, что они

«перескочили» из нижней группы образцов в верхнюю, а в период с 213 по 385 час целые группы образцов «перескакивали» из верхней группы в нижнюю, а другие – из нижней – в верхнюю.

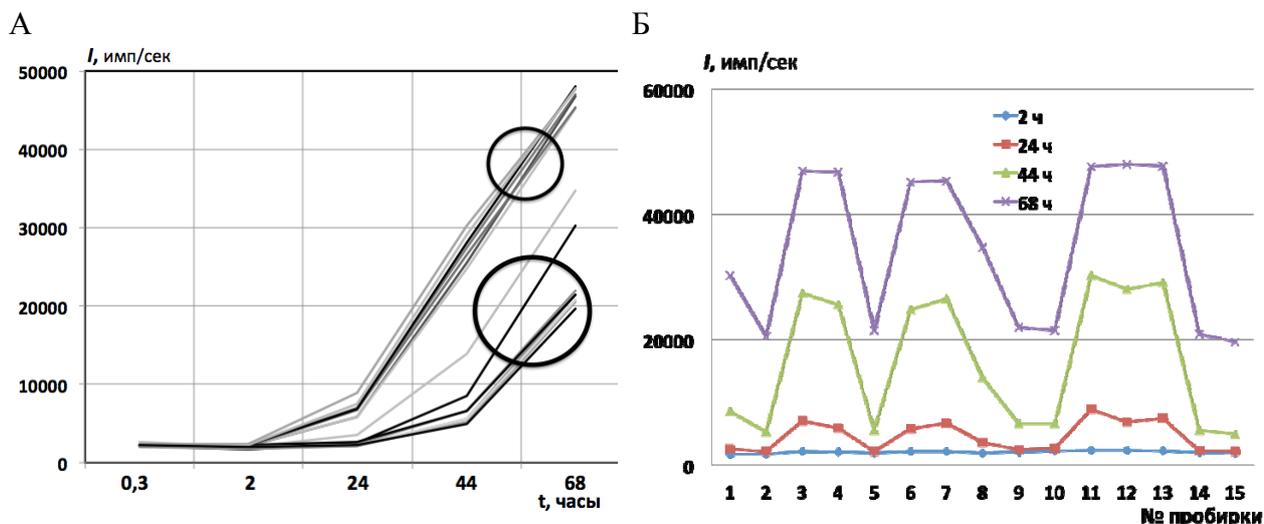


Рис. 5. Расслоение результатов измерений интенсивности ИФ из параллельных проб на стадии роста интенсивности ИФ в основном на 2 группы (А). Кажущаяся закономерность в появлении на стадии роста интенсивности ИФ и сохранении «предпочтительных» значений измеряемых величин в серии пробирок, последовательно (согласно номерам пробирок – ось ординат) заполняемых активированным БВР из запасного раствора (Б)

При построении графиков в координатах: номера пробирок (в порядке последовательности их заполнения активированным БВР из запасного раствора) – интенсивность ИФ (рис. 5, Б), в распределении разных пробирок по интенсивности ИФ из них выявляется некий порядок, который становится заметен через 24 часа после заполнения пробирок. Закономерность заключается в том, что при последовательном отборе проб вслед за 1 – 2 образцами, в которых со временем интенсивность ИФ вырастет до значений, соответствующих одному уровню интенсивности, в последующих 2 – 3 отобранных пробах интенсивность ИФ выйдет со временем на уровень в 2 – 3 раза отличающийся от такового в ранее или позднее отобранных образцах. В ходе развития процесса эта закономерность не только сохраняется в течение многих дней, но становится гораздо более выраженной.

Максимальные различия в интенсивности ИФ между двумя группами пробирок выявляются на стадии максимальной скорости роста интенсивности ИФ (рис. 4), а затем сглаживаются, но до конца не исчезают даже после месяца или больших периодов инкубации пробирок после их заполнения активированными БВР. Это можно видеть и на рис. 5, где во временной точке 44 часа различия между группами с минимальными и максимальными значениями интенсивности ИФ достигают 5-кратных, а затем снижаются.

Аналогичные результаты были получены в 5 различных сериях экспериментов, в которых из активированных перекисью водорода БВР отбирали одинаковые порции раствора, переносили их в одинаковые одноразовые пробирки (от 20 до 100 пробирок), которые затем герметично закрывали, хранили в одинаковых условиях и в течение длительного времени регистрировали изменение интенсивности ИФ из каждой пробирки.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как было нами показано ранее [1 – 3], в бикарбонатных водных растворах (БВР) непрерывно протекают процессы с участием активных форм кислорода (АФК). В частности, в БВР постоянно продуцируется супероксидный радикал, порождающий сложную сеть реакций с возникновением и гибелью других АФК, а также свободно-радикальных форм

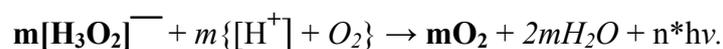
карбонатов. Интенсивность этих процессов существенно усиливается при внесении в БВР перекиси водорода. Если концентрация H_2O_2 превышает пороговый уровень 0,005% (1,5 мМ), то БВР (при внесении в него люминофора типа люминола) превращается в источник излучения фотонов, не угасающий в течение многих недель или месяцев даже в условиях, когда обмен веществом со средой исключен. Другими словами, в активированных перекисью водорода БВР протекают процессы, в ходе которых происходит генерация энергии высокой плотности (энергии электронного возбуждения).

В настоящей работе более подробно исследовалась ранняя стадия развития этого процесса в активированных бикарбонатных водных растворах, а также явления, связанные с «разбросом результатов» при измерении интенсивности ИФ из образцов, приготовленных так, чтобы свести вклад «ошибок измерения» технического характера к минимуму. Запись изменения люминол-зависимой интенсивности ИФ из пробирки с БВР (рис. 1) показывает, что в первые минуты после внесения в раствор H_2O_2 интенсивность ИФ быстро увеличивается, а затем снижается. Такие волны излучения из водных растворов, в которые вносят H_2O_2 и люминол, описаны многократно (правда, в большинстве случаев для их возникновения требуется внесение в водный раствор солей, содержащих ионы переходных металлов) [4]. Считается, что возникновение волны излучения отражает окисление люминола перекисью водорода, а ее затухание обусловлено исчерпанием реагентов. Как правило, измерение ИФ прекращают после затухания волны излучения. Однако, как нами было обнаружено ранее и подтверждено в настоящей работе, через несколько часов после активации перекисью водорода БВР интенсивность ИФ из таких растворов начинает расти и через несколько дней может превышать первоначальную в десятки раз.

Увеличение интенсивности ИФ из активированных H_2O_2 БВР отражает повышение интенсивности реакций с участием АФК, рост в БВР стационарного уровня активных частиц, «аннигиляции» которых и сопровождаются генерацией энергии электронного возбуждения. Такое поведение характерно для систем, в которых развиваются разветвленно-цепные реакции, точнее, цепные реакции с вырожденным разветвлением цепей [5]. Наиболее вероятным кандидатом на роль активных центров, «размножение» которых может способствовать разгоранию окислительно-восстановительных процессов в активированном перекисью водорода БВР является сама перекись водорода. Спонтанный рост ее содержания в водных растворах наблюдается при разнообразных мягких воздействиях на водные системы: при инициации перекисью водорода реакции окислительного дезаминирования глицина в его водном растворе [6], при обработке воды и водных растворов различных солей звуком в диапазоне слышимых (а не только ультразвуковых) частот [7], при умеренном нагревании водных растворов и при кратковременном облучении воды видимым или ИК-светом, приводящим к образованию в воде синглетного кислорода [8]. Система, в которой развивается разветвленно-цепной процесс, удаляется от равновесия с окружающей средой – все больше материальных компонентов системы переходит в состояние электронного возбуждения, и БВР спонтанно становится все более активной физической средой. Другими словами, в активированном БВР возникает и поддерживается инверсия заселенностей, что характерно для рабочего тела лазера. Одним из признаков такого состояния активированного БВР является то, что корреляция изменения интенсивности ИФ с изменением температуры внешней среды является далеко не полной. В настоящей работе систематического изучения зависимости интенсивности ИФ от температуры из активированных БВР мы не проводили, но ранее нами было показано, что усиленное бромистым этидием или ароматическими аминокислотами ИФ из активированных перекисью водорода растворов аминокислот глицина и аспартата существенно отклоняется от температурного закона Аррениуса [9]. Эта аномалия вместе с другими критическими явлениями, наблюдающимися в активированных H_2O_2 водных растворах, в которых протекают разветвленно-цепные (с вырожденными разветвлениями) реакции с участием АФК, характеризуют их как активные среды со свойствами квантовых генераторов.

В отличие от технических лазеров, в которых инверсия заселённости происходит за счет принудительной накачки энергией извне, водные растворы, в которых даже в полной темноте развиваются вырожденно-разветвленные цепные реакции, находятся в условиях кажущегося термодинамического равновесия со средой. Спонтанное увеличение плотности энергии в системе в этих условиях кажется парадоксальным. Однако новые представления об особой структурной организации водных систем, основанные в значительной мере на исследованиях проф. G. Pollack и соавт., выполненных в последнее десятилетие [10], позволяют разрешить этот парадокс. Было доказано, что любая водная система содержит как минимум две различных водных фазы с совершенно разными свойствами. Одна из фаз представлена водой со свойствами жидкого кристалла. Она формируется на границах между водой и гидрофильными поверхностями, к которым относятся и поверхности раздела вода-воздух, вода-нанопузырьки газов, вода-наночастицы. Жидко-кристаллические свойства пограничной воды выражаются, в частности, в том, что в ней плохо растворяются, т.е. исключаются из нее, разнообразные вещества, подобно тому, как из кристаллической решетки льда исключаются все вещества, структурно-динамические свойства которых не согласуются с таковыми для льда. Поскольку эта водная фаза и была обнаружена благодаря способности исключать из себя все, что не соответствует ее структурно-динамическим свойствам, она была названа Поллаком «Exclusion zone water – EZ-water». Вторая фаза, контактирующая с EZ-water, – обычная «объемная» вода, аналог «жидкого газа», свойства которой описываются общепринятой моделью «мигающих кластеров». Эта вода и служит растворителем для разнообразных веществ.

Одним из важнейших открытий, которое было сделано в ходе исследования свойств EZ-water, – наличие разности электрических потенциалов между ней и «объемной» водой. EZ-water, как правило, заряжена отрицательно и служит донором электронов, т.е. восстановителем, тогда как в объемной воде всегда присутствует кислород – акцептор электронов, окислитель. По нашему мнению, наличие такой электрической батареи в воде и обеспечивает возможность постоянного протекания в ней реакций, в ходе которых образуются АФК, которые легко «аннигилируют», подобно супероксидным радикалам, или разлагаются, подобно перекиси водорода, освобождая энергию электронного возбуждения. Бикарбонаты выступают в роли катализаторов окисления воды кислородом («горения воды»), а добавленная в воду перекись водорода служит инициатором развития разветвленно-цепного процесса, поскольку при ее взаимодействии с бикарбонатами происходит генерация высоко реакционно-способного синглетного кислорода [1 – 3]. Синглетный кислород легко акцептирует электроны, поставляемые EZ-water, превращаясь в супероксидный радикал. Таким образом, разделение электрических зарядов между двумя фазами обеспечивает возможность развития в воде разветвленно-цепных реакций с участием АФК. Если рассматривать только базовый процесс – окисление воды кислородом, то схему реакции можно записать так:



Эта реакция выглядит необычно: исходные реагенты и продукты реакции – вода и кислород, – одни и те же субстанции, но как и при любом другом горении в ходе ее должна освободиться энергия. Однако реализуется она лишь в системе, в которой сосуществуют водная фаза, служащая «топливом» – организованная водная фаза – EZ-water и менее организованная «объемная» вода (H_2O в правой части уравнения). EZ-water в этом уравнении представлена квази-полимерной отрицательно заряженной субстанцией, построенной, согласно модели Поллака, из мономеров типа $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ (см. [10, с. 49-64]). Акцептором электронов служит молекулярный кислород, растворенный в «объемной» воде. В ней же у границы с EZ-water концентрируются и исключенные из EZ-water протоны. Они обеспечивают электронейтральность первичных продуктов восстановления кислорода –

супероксидных радикалов ($\text{HO}_2\bullet$), что ускоряет их дисмутацию с образованием других АФК – перекиси водорода и синглетного кислорода. «Горение» воды заключается, собственно, в распаде структурированной квази-полимерной воды до дезорганизованной водной субстанции, представленной «мигающими кластерами» из молекул воды. При этом энтропия БВР системы растет, за счет чего уменьшается степень ее неравновесности и уровень свободной энергии в ней, и система получает возможность совершать как внешнюю, так и внутреннюю работу (химическую, механическую, электромагнитную).

Итак, «горение» воды – вырожденно-разветвленный процесс. Он может быть инициирован внешним импульсом, например, разложением перекиси водорода в БВР с образованием синглетного кислорода или прямой фотоактивацией триплетного кислорода до синглетного [8]. Но для дальнейшего развития процесса требуется, чтобы и концентрация кислорода, и фонд восстанавливающих кислород электронов превышали некие пороговые значения [5]. Освобождающаяся при горении энергия способствует дополнительному возбуждению как EZ-water, так и кислорода, способствуя более легкому его восстановлению и «обострению» процесса горения. Когда электронная емкость EZ-воды падает ниже порогового значения, волна горения затухает. Однако, как свидетельствуют полученные нами результаты, «горение» активированных БВР может продолжаться в течение очень длительного времени в герметично закрытых сосудах (т.е. при отсутствии обмена с внешней средой веществом) и в полной темноте. Это свидетельствует, что фонд электронов, способных восстанавливать кислород, в активированных БВР возобновляется, а процессы, протекающие там, являются циклическими. Как было установлено Поллаком, оба этих условия в водных системах, в которых сосуществуют EZ-water и «объемная» вода, могут реализоваться.

Водная фаза, представленная EZ-water, после «сгорания» входящей в ее состав воды, способна регенерировать. Для этого необходимо, чтобы водная система была открыта для воздействия на нее внешних электромагнитных полей. Как было установлено Поллаком, при действии на водные системы внешней ЭМ радиации, как в видимой, так и в ИК области спектра, слой EZ-воды у гидрофильной поверхности растет за счет рекрутирования в него воды из «объемной» фазы. Максимально эффективно способствует формированию EZ-воды радиация ИК-диапазона ЭМ-спектра (диапазон длин волн 2 – 4 мкм, максимум – 3 мкм) [10, с. 85-95]. Чтобы вода пребывала в жидком состоянии, температура окружающей среды должна превышать известную критическую, следовательно, уровень ИК-радиации, рассеянной в окружающей среде в условиях существования жидкой воды, всегда достаточен для формирования EZ-воды и разделения зарядов в водной системе. Таким образом, вслед за стадией окисления EZ-water и ее деструкцией следует стадия регенерации организованной фазы воды. Процесс становится колебательным, аналогичным циклическому процессу дыхания, а его ритм может обеспечить ритмичное протекание сопряженных реакций [11]. Такая водная система – не генератор, а трансформатор энергии низкой плотности (тепла, точнее, радиационной энергии ИК области спектра) в энергию высокой плотности, в энергию электронного возбуждения, что не противоречит закону сохранения энергии. Не нарушается и второй закон термодинамики, поскольку рассматриваемая здесь система является открытой в отношении обмена с окружающей средой энергией, и классический второй закон к водной системе неприменим. Поскольку EZ-вода, благодаря высокой степени организации своей структуры, трансформирует в энергию возбуждения радиационную энергию, поступающую в нее из объемной воды, даже если плотность этой энергии ниже плотности преобразованной энергии, совокупность EZ-воды и «объемной» воды следует рассматривать не как генератор, а как трансформатор энергии.

Другой особенностью активированных БВР является нетривиальная динамика изменения «разброса результатов» в наборе образцов, полученных из одного раствора. Сразу после распределения аликвот исходного БВР по отдельным пробиркам относительное стандартное отклонение от среднего значения интенсивности ИФ по всему набору пробирок составляет 5 – 10%, а при исключении из массива данных отдельных «выбросов»,

стандартное отклонение снижается до 3 – 4% от среднего. Однако уже через несколько часов, когда средняя интенсивность ИФ из флаконов начинает возрастать, «разброс данных» также растет, и через несколько десятков часов эта величина достигает 50 – 80%. Максимальные значения стандартного отклонения от среднего совпадают с этапом максимальной скорости возрастания ИФ, а затем значения стандартного отклонения начинают снижаться. Когда интенсивность ИФ достигает максимума, стандартное отклонение уменьшается по сравнению с максимальным в 2 – 3 раза, а в дальнейшем стандартное отклонение снижается до 10 – 20% от среднего.

«Разброс данных», характеризующий отличия интенсивности ИФ из разных пробирок, не представляет собой гладкой зависимости типа распределения по Гауссу. Напротив, как только интенсивность ИФ начинает возрастать, т.е. начинает быть заметным разветвленно-цепной характер процесса, выявляются дискретные группы данных, разница между которыми достигает максимума на стадии максимальной скорости роста интенсивности ИФ. В эксперименте, результаты которого приведены на рис. 5, А на стадии роста интенсивности ИФ четко выявляются 2 группы данных, и хотя в ходе дальнейшего развития процесса появляются образцы с промежуточными значениями интенсивности ИФ, основные «центры притяжения» данных сохраняются.

Значительный «разброс результатов» между параллельными пробами и дискретный характер распределения экспериментальных результатов подобны открытым С.Э. Шнолем «макроскопическим флуктуациям» в разнообразных физических, химических и биохимических системах [12]. В результате громадной исследовательской работы, которая проводилась непрерывно в течение более, чем полувека, обработки и анализа колоссального по объему экспериментального материала, С.Э. Шноль пришел к выводу, что «необъяснимый методическими причинами «разброс результатов измерений» свойственен процессам любой природы от биохимических реакций до радиоактивного распада. Он обусловлен космофизическими причинами». Была обнаружена также дискретность флуктуаций измеряемых величин в каждой точке пространства-времени, что отражает, по мнению Шноля, неустранимость флуктуаций пространства-времени в совокупности с неустранимым движением изучаемых объектов в неоднородном гравитационном поле.

Мы полагаем, что выводы Шноля относятся и к изучаемой нами системе, хотя по ряду свойств она отличается от тех систем и объектов, макроскопические флуктуации в которых изучались С.Э.Шнолем и его коллегами. Первоначально «необъяснимый методическими причинами разброс результатов» был обнаружен Шнолем при последовательном измерении активности ферментов в пробах, отобранных из одного раствора, причем результаты образовывали 2 – 3 группы, ни одну из которых нельзя было предпочесть другим. Затем выяснилось, что аналогичные «макроскопические флуктуации» измеряемого параметра обнаруживаются и в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водных растворах, а также в разнообразных физических процессах – от точного измерения нуля поляриметра (прибора для измерения оптической активности) до радиоактивного распада самых разных изотопов. Несмотря на громадное разнообразие всех этих систем, их всех объединяет то, что они являются уже «сложившимися», т.е. протекающие в них процессы обладают свойствами стационарности.

Исследованная в настоящей работе система представляет собой не просто только что «созданный», но постепенно развивающийся объект. Разветвленно-цепная реакция с вырожденными разветвлениями, инициированная в БВР добавлением к нему перекиси водорода – это процесс усложняющийся, аккумулирующий в неизменном объеме все больше свободной энергии, что делает систему все более неравновесной. Все эти свойства и характеризуют систему не как «стационарную», а как «развивающуюся». В отличие от «стационарных» динамических систем, сразу после инициации в БВР разветвленно-цепной реакции, т.е. на самых ранних этапах после «рождения» системы регистрируемые отличия в свойствах БВР в разных частях маточного раствора очень малы («разброс результатов» минимален), но в непроявленном виде отличия в свойствах кажущегося гомогенным водного

раствора уже имеются. В ходе развития разветвленно-цепного процесса эти различия выявляются, подобно тому, как выявляется изображение на фотопластинке в ходе ее проявления. Далее эти различия становятся ярко выраженными и сохраняются в течение длительного времени.

Дискретность измеряемой интенсивности ИФ, наличие «разрешенных» и «запрещенных» состояний можно интерпретировать, как наличие в активированном БВР непроявленных объемных зон относительного «возбуждения» и относительного «покоя», которые, подобно облакам в небе, меняют свое положение в пространстве БВР. В пробирку может быть отобран раствор из той или иной непроявленной зоны. Если отобрана зона «возбуждения», скорость развития разветвленно-цепного процесса в такой пробирке будет выше, чем в пробирке, в которую попала зона относительного «покоя». Поэтому на стадии, на которой скорость развития разветвленно-цепного процесса максимальна, величина «разброса результатов» также максимальна, подобно тому, как максимален контраст между сильно и слабо засвеченными участками на фотопленке или фотопластинке на этапе появления изображения. В ходе дальнейшего развития процесса интенсивность ИФ и из тех пробирок, в которые попали зоны относительного «покоя», возрастает, тогда как в тех пробирках, в которые попали зоны «возбуждения» интенсивность ИФ уже достигла максимальных значений. «Контраст» между разными пробирками снижается, что отражается на уменьшении значений стандартного отклонения от среднего.

Таким образом, в отличие от исследованных С.Э. Шнолем систем, в нашей экспериментальной модели амплитуда «разброса результатов» является не постоянной, а закономерно меняющейся величиной для каждого набора одинаково приготовленных образцов. Протекающие в БВР процессы обнаруживают черты «детерминированного хаоса», особенностью которого является то, что гетерогенность свойств системы существует уже на самых ранних этапах после ее возникновения, но проявляется она на стадии максимальной скорости ее развития. Протекающие в БВР процессы обнаруживают характерное для «детерминированного хаоса» стремление к некоему аттрактору.

Бикарбонатные водные системы являются субстанциональной основой живой материи, поскольку любая живая материя по своему химическому составу на 99% состоит из воды, а бикарбонатные ионы играют важнейшую роль в разнообразных физиологических процессах как универсальные биорегуляторы [1 – 3]. Поэтому характерные особенности динамических процессов, протекающих в БВР, могут так или иначе реализоваться в процессах жизнедеятельности. Так, просматривается по меньшей мере аналогия между динамикой изменения свойств в ходе развития разветвленно-цепных процессов в дискретном наборе образцов, полученных из кажущегося однородным бикарбонатного водного раствора и характерными чертами, проявляющимися в ходе развития живых систем. Еще в 1828 г. Карл фон Бэр тщательно исследовал ход развития куриных эмбрионов в куриных яйцах из одной кладки, т.е. генетически очень близких друг к другу [13]. Он обнаружил, что ...«чем зародыши моложе, тем больше у них различий, ... так что можно усомниться, дают ли эти зародыши одну и ту же взрослую форму. Однако по мере развития различия выравниваются и каждое отклонение, насколько возможно, приведет к норме». Из этого наблюдения он делает вывод, что «хотя каждый новый шаг в развитии может быть сделан благодаря предыдущему состоянию, но все развитие в целом управляется и направляется общей сущностью животного, которое должно при этом получиться. Нет такого состояния, которое было бы единственно и абсолютно определяющим собой будущее». Позднее германский эмбриолог и философ Ганс Дриш определил это явление, как эквифинальность, т.е. «стремление» сходных биосистем, развивающихся по разным траекториям, идти к одинаковому состоянию. Выясняется, что это явление характерно и для «простейшей» динамической водной системы – бикарбонатного раствора, который в известном смысле является прототипом живых систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бикарбонатные водные растворы (БВР), активированные добавлением перекиси водорода в низкой концентрации, постепенно увеличивают степень своей энергетической неравновесности, что выражается в увеличении интенсивности излучения фотонов (ИФ) в видимой области спектра в присутствии люминофора люминола. БВР могут пребывать в таком неравновесном состоянии в течение многих недель и месяцев. Это свидетельствует о развитии в активированном БВР цепной реакции с вырожденным разветвлением цепей. Траектории изменения интенсивности ИФ из разных пробирок («индивидуумов») на этапе роста неравновесности сильно расходятся, но в дальнейшем начинают сближаться и отличия между ними сглаживаются. Таким образом, активированный перекисью водорода бикарбонатный раствор представляет собой развивающуюся нелинейную динамическую систему, различные части которой ведут себя по-разному на этапе развития, но стремятся к общему аттрактору – эквифинальности поведения системы. Динамика развития неравновесного состояния в бикарбонатных водных растворах имеет много общих черт с развитием эмбрионов, принадлежащих к одной кладке.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

I – интенсивность излучения фотонов, имп./сек

s – стандартное квадратичное отклонение, % от среднего значения

АФК – активные формы кислорода

БВР – бикарбонатные водные растворы

ИФ – излучение фотонов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воейков В.Л., Виленская Н.Д., До Минь Ха, Малышенко С.И., Буравлева Е.В., Яблонская О.И., Тимофеев К.Н.** Устойчиво неравновесное состояние бикарбонатных водных систем. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86 No 9. С. 1518–1527.
- 2. Voeikov V.L., Do Ming Ha, Mukhitova O.G., Vilenskaya N.D., Malishenko S.I., Bogachuk A.S.** Activated bicarbonate solutions as models of confined ontic open system and prototypes of living respiring systems. // Int. J. of Design & Nature and Ecodynamics. 2010. V. 5. No. 1. P. 30–38.
- 3. До Минь Ха, Мухитова О.Г., Виленская Н.Д., Малышенко С.И., Воейков В.Л.** Активированные перекисью водорода водные растворы бикарбонатов – долговременные источники низкоинтенсивного излучения, реагирующие на слабые и сверх-слабые воздействия. // Биомедицинская радиоэлектроника. 2011. No 2. С. 28-38.
- 4. Васильев Р.Ф.** Хемилюминесценция в растворах. // Успехи физ. наук. 1966. Т. 89. Вып. 3. С. 409-436.
- 5. Эмануэль Н.М., Гагарина А.Б.** Критические явления в цепных вырожденно-разветвленных реакциях. // Успехи химии. 1966. Том 35. No 4. С. 619-655
- 6. Воейков В.Л., Баскаков И.В., Кафкалиас К., Налетов В.И.** Инициация сверх-слабым УФ- облучением и перекисью водорода вырожденно-разветвленной цепной реакции дезаминирования глицина. // Биоорганическая химия. 1996. Том 22. No 1. С. 39-47.
- 7. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А.** Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе. // Докл. АН СССР. 1993. Том 329. No 2. С. 186-188.
- 8. Гудков С.В., Карп О.Э., Гармаш С.А., Иванов В.Е., Черников А.В., Манохин А.А., Асташев М.Е., Ягужинский Л.С., Брусков В.И.** Образование активных форм кислорода в воде под воздействием видимого и инфракрасного излучения в полосах поглощения молекулярного кислорода. // Биофизика. 2012. том. 57, выпуск 1, с. 5–13.
- 9. Baskakov I.V., Voeikov V.L.** Temperature dependence of chemiluminescence in aqueous

aspartate solutions in the presence of hydrogen peroxide and ethidium bromide. // Biofizika. 1995. V. 40. No 6. P. 1149-1158.

10. Pollack GH. The Fourth Phase of Water. Seattle, Washington: Ebner & Sons Publishers, 2013.

11. Voeikov V.L., Del Giudice E. Water Respiration -- The Basis of the Living State. //WATER; A Multidisciplinary Research Journal. 2009. Vol. 1. No 1. P. 52 – 75.

<http://waterjournal.org/content/view/45/64/>

12. Шноль С.Э. Космофизические факторы в случайных процессах. Stockholm. Swedish physics archive, 2009. 388 p.

13. Бэр К. Э. Ф. Избранные работы. Перевод с предисловием и примечаниями Ю. А. Филиппченко. Л.: Государственное издательство, 1924. 144 с.

14. Дриш Г. Витализм. Его история и система. Перевод с немецкого. М.: URSS, 2007. 280 с.

V.L. Voeikov, E.V. Buravleva, A.A. Fedorenko, S.I. Malishenko B.Л.

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Biology, Russia, 119234, Moscow,
Leninskie Gory, 1, bldg. 12,
E-mail: v109028v1@yandex.ru*

NON-LINEAR DYNAMIC PROCESSES IN BICARBONATE AQUEOUS SYSTEMS DISPLAY SIMILARITY WITH PROCESSES OF LIVING ORGANISMS DEVELOPMENT

Insertion of H₂O₂ into bicarbonate aqueous solutions (BAS) initiates the development of redox processes in them accompanied with gradually increasing photon emission (PE) that does not disappear for many months. We report here of the non-trivial changes of “data scattering” of PE intensity measured in a set of identical probes of activated BAS obtained from one common sample of BAS. Immediately after taking aliquots from the original BAS standard deviation of the mean PE intensity from different test tubes does not exceed 5-6%, but within several days it increases dramatically reaching 50-70% of the mean at the stage of maximal rate of PE growth from activated BAS samples. «Data scattering» is caused by discrete character of distribution of the results, by the existence of “allowed” and “forbidden” non-equilibrium states if activated BAS. After reaching maximal values “data scattering” begins to decline reaching within several weeks 10-20% of the mean. Processes occurring in BAS exhibit features of the "deterministic chaos", aspiring to a certain attractor. There are certain similarities in the behavior of activated BAS and developing biological systems. The phenomenon has signs of "equifinality", namely, the property of biological systems that start their development from very similar initial state begin then moving on divergent paths, but later tend to to "strive" to the state similar for all the developing individuals. It is noteworthy that this property is characteristic of activated BAS, which in a certain sense, is the prototype of living systems.

**ULTRA-WEAK PHOTON EMISSION, REACTIVE OXYGEN SPECIES,
BICARBONATE, BRANCHING CHAIN REACTIONS, NON-LINEAR PROCESSES,
EQUIFINALITY.**