**Вариации на тему электрохимической активации**

Л.В. Львова

**Путь длиною в четверть века**

Ташкент... 1974 год... Группа ученых в системе Мингазпрома приступила к исследованию метастабильного состояния водных растворов солей и глинистых суспензий, возникающего при униполярном (т. е. катодном или анодном) воздействии.

Разработанные учеными установки для электрохимической обработки бурового раствора и воды почти на 40% снижали затраты на бурение скважин. Оригинальные технологические конструкторские решения по использованию электрохимической активации (именно так был назван предложенный способ обработки жидкостей) в бурении и смежных областях сыпались, как из рога изобилия. К 1971 году разработчики защитили их 150 авторскими свидетельствами СССР и 170 зарубежными патентами США, Канады, Японии и ФРГ!

Новое направление привлекло внимание специалистов различных профилей и послужило толчком к созданию полусотни неформальных творческих межрегиональных и межотраслевых коллективов. Научно-популярные журналы наперебой пишут о новом простом и очень эффективном способе самолечения «живой» и «мертвой» водой. Всеми уважаемый журнал «Химия и Жизнь» помещает даже описание установки для получения чудодейственного средства из самой обычной водопроводной воды с подробными указаниями, при каких заболеваниях какую воду пить – «живую» или «мертвую». Сделать такую установку особого труда не составляло. Для этого нужен был стеклянный сосуд, источник питания, два электрода (анод и катод) и непроницаемая перегородка, препятствующая смешиванию воды из катодной и анодной камер.

Конечно же, очень скоро широкая публика забывает об очередной легкодоступной панацее. Однако ученые-прикладники продолжают исследования, обосновывающие перспективность использования электрохимической активации растворов. Примерно в это же время появляются гипотезы о возможных механизмах электрохимической активации жидкостей. Но академическая наука относится к этим изысканиям, мягко говоря, не совсем объективно. Некоторые ученые института электрохимии АН СССР обвиняют создателей метода электрохимической активации в дилетантстве. Другие же утверждают, что все проблемы, связанные с униполярной обработкой разбавленных растворов, давным-давно решены специалистами-электрохимиками.

Такой подход явно противоречил реальной ситуации: практически во всем мире отсутствовал опыт разработки, изготовления и эксплуатации специализированных установок для электрохимической анодной и катодной обработки жидкостей с целью их последующего использования в каких-либо технологических процессах. Только ташкентская группа исследователей, поставив перед собой задачу разработки долговечных, удобных в эксплуатации, надежных, автоматически поддерживающих заданный режим, экономичных и экологически чистых устройств, уже к 90-му году сумела создать целую плеяду лабораторных и промышленных установок различного, в том числе и медицинского, назначения.

Великое множество существующих ныне электрохимических установок для синтеза моющих, дезинфицирующих и стерилизующих растворов делится на две группы. Одни имеют между электродами диафрагму, отделяющую катодную камеру от анодной. В других же диафрагма отсутствует. Однако и в том, и в другом случае в качестве исходного раствора обычно используется водный раствор хлористого натрия. Почему создателям нового метода приглянулся именно этот раствор, история умалчивает, но выбор оказался удачным: получаемые при его обработке в электрохимических установках неактивированные и активированные растворы прекрасно себя зарекомендовали при дезинфекции и стерилизации.

Неактивированные или,как их еще называют, гипохлоритные растворы синтезируются, как правило, в установках с бездиафрагменными электрохимическими реакторами. Из-за отсутствия диафрагмы высокоактивные неустойчивые соединения, которые образуются в процессе электрохимического синтеза вблизи анода и катода, смешиваются и нейтрализуют друг друга и в итоге в неактивированном растворе остаются устойчивые продукты электролиза (в частности, щелочи и кислоты). Поэтому свойства таких растворов практически не изменяются с течением времени.

Активированные растворы можно получать и в бездиафрагменных, и в диафрагменных установках. Для этого просто необходимо выполнять вполне определенные условия.

В обоих случаях содержание хлорида натрия в исходном растворе должно быть достаточно низким – не более 5г/л. К тому же в бездиафрагменных установках, предназначенных для синтеза активированных растворов, площади поверхностей двух электродов (анода и катода) должны отличаться не менее чем в 150...200 раз. Причем вблизи электрода с большей поверхностью обрабатываемая жидкость должна перемешиваться как можно меньше, а к электроду с меньшей поверхностью должны постоянно поступать для обработки все новые и новые микрообъемы исходного раствора.

В установках с диафрагменными электрохимическими реакторами к электродам предъявляется одно-единственное требование – для получения активированных растворов их конструкция должна обеспечить максимально возможный контакт обрабатываемого раствора с поверхностью электрода.

Высокоактивный раствор, получаемый в катодной камере, называют католитом. Такой раствор насыщен продуктами электрохимических реакций, протекающих вблизи катода.

Раствор, получаемый в анодной камере, называют анолитом, содержащим продукты окисления, в том числе хлорную кислоту, синтезированную из растворенного в воде хлорида натрия, кислород и хлор.

В зависимости от режима электрохимического воздействия и содержания в исходном растворе хлористого натрия рН католита обычно колеблется от 7 до 12, а рН анолита от 2 до 7. Окислительно-восстановительный потенциал, характеризующий окислительно-восстановительные способности компонентов активированных растворов, изменяется в довольно широких пределах (у католита – от 200 до 850мВ, а у анолита – от 400 до 1200мВ).

Любопытно, что даже предельные, но постоянные во времени значения этих параметров не могут свидетельствовать о том, что раствор действительно является активированным. Основной признак электрохимически активированного раствора – самопроизвольное изменение физико-химических параметров во времени при отсутствии массообмена с окружающей средой (к примеру, при хранении раствора в герметичном сосуде).

И католиту, и анолиту присуща чрезвычайно высокая физико-химическая активность, которая, по современным представлениям, обусловлена тремя факторами.

Фактор первый. Стабильные продукты электрохимических реакций в католите и анолите. В частности, щелочи и кислоты. Успешно заменяя традиционные химические добавки, они обеспечивают более высокую эффективность католита и анолита по сравнению с обычной водой.

Фактор второй. Высокоактивные неустойчивые продукты электрохимических реакций с весьма ограниченным временем жизни (к примеру, свободные радикалы). Они существенно усиливают проявление кислотных и окислительных свойства анолита и щелочные и восстановительные свойства католита. Получить высокоактивные неустойчивые продукты при помощи растворения в воде химических реагентов практически невозможно. Своим, хоть и очень непродолжительным существованием, они обязаны уникальным условиям электрохимического синтеза.

Фактор третий. Долгоживущие активированные структуры в областях, прилегающих к поверхности электродов. Представлены активированные структуры как свободными ионами, молекулами, атомами и радикалами, так и гидратированными. Именно они и наделяют католит и анолит чрезвычайными каталитическими способностями, позволяя им (католиту и анолиту) изменять активационные барьеры между взаимодействующими компонентами самых различных, в том числе и биохимических, реакций.

Во многих установках первого поколения активационные структуры формируются в тончайшем (всего 5–6 Ангстрем) слое раствора вблизи электродных поверхностей. В этом случае доля сверхактивных соединений в объеме католита и анолита очень мала – не более 1%.

В более новых электрохимических установках, имеющих более совершенную конструкцию, активационные структуры занимают гораздо больший объем. А это значит, что католит и анолит, полученные в таких установках, обладают более высокой физико-химической активностью, что, кстати, и подтверждают многочисленные эксперименты.

Естественно, и это тоже доказано экспериментально, на активность католита и анолита влияют и два других фактора. Все три фактора: и стабильные продукты электролиза, и высокоактивные неустойчивые продукты электрохимических реакций, и долгоживущие активационные структуры – усиливают проявление щелочных и восстановительных свойств католита и ослабляют проявление кислотных и окислительных свойств анолита. Правда, определить вклад каждого из этих трех активнодействующих факторов пока, к сожалению, не удается.

**Живая и мертвая вода**

«Ворон брызнул мертвой водой – тело срослось, съединилося; сокол брызнул живой водой – Иван-царевич вздрогнул, встал и заговорил...»

«Марья Моревна», русская народная сказка

Водные растворы хлористого натрия, обработанные в современных электрохимических установках, к сожалению, такими чудодейственными свойствами не обладают. Тем не менее возможности активированных и даже неактивированных растворов поистине удивительны. К примеру, по данным фирмы «Джонсон и Джонсон» 5% раствор гипохлорита натрия (хлорамина) эффективен только при дезинфекции, но не при стерилизации. Российский ВНИИ профилактической токсикологии и дезинфекции рекомендует использовать и для дезинфекции, и для стерилизации активированный нейтральный анолит с содержанием оксидантов 0,03% (т. е. меньшей в 160 раз концентрацией действующих веществ). Кроме того, время стерилизации в нейтральном анолите сокращается в 3...4 раза по сравнению с препаратом «Сайдекс» (действующее вещество – глутаровый альдегид). А этот препарат многие специалисты считают одним из лучших стерилизующих растворов.

Неактивированный анолит, хоть и уступает активированному анолиту по биоцидной активности, но все равно в 70...100 раз эффективнее хлорамина. Механизм губительного для микроорганизмов действия хлорсодержащих растворов, получаемых при электрохимической активации растворов хлористого натрия, привлекает пристальное внимание исследователей.

Интересные результаты были получены при электронно-микроскопических исследованиях суспензий клеток синегнойной палочки, обработанных электрохимически активированными растворами хлорида натрия в течение 0,5...60 минут. Оказалось, что католит с рН 12,5, не содержащий активного хлора, совершенно не изменяет ультраструктуру бактерий. Зато выраженное повреждающее действие оказывали анолит с рН 3,7 и смеси анолита и католита в соотношении 1:1 (рН=9,3) и 1:3 (рН=10,4), у которых содержание активного хлора составляло 0,03%. Воздействие всех изучаемых растворов сводилось к деструкции цитоплазмы и нуклеоида, автолизу и распаду клеток. Но, как всегда, было одно но... Наибольшей эффективностью обладал анолит, а наименьшей – смесь анолита и католита в соотношении 1:3. Объяснить такое явление пока не удается. Можно только предполагать, что помимо хлора определенную роль играют и другие продукты электрохимических реакций.

Неоспоримым преимуществом активированных растворов гипохлорита натрия в концентрации от 0,5 до 2,5г/л является отсутствие канцерогенного, аллергического и токсического действия на организм при их внутривенном, внутримышечном, внутрибрюшинном подкожном и пероральном введении. Это показали опыты на белых беспородных мышах. К тому же, по предварительным данным, активированные растворы гипохлорита натрия эффективны при лечении острых отравлений феназепамом, амитриптилином, этиленгликолем, суррогатами опия и алкоголем. Неплохо зарекомендовали себя такие растворы и в комплексном лечении больных с выраженным синдромом эндогенной интоксикации и вторичным иммунодефицитом. Применение растворов гипохлорита натрия в виде аппликаций, орошений, ингаляций, протираний, внутривенных инфузий при гнойно-деструктивных процессах в легких, гнойных и ожоговых ранах, перитоните и остеомиелите способствует санации трахеобронхиального дерева и плевральной полости, быстрому очищению и последующему заживлению ран, поскольку перед электролизным гипохлоритом натрия не могут устоять многие антибиотикоустойчивые грамположительные и грамотрицательные бактерии. И все из-за его ярко выраженной способности гидроксилировать аминокислоты. В первую очередь это касается серосодержащих аминокислот – метионина и цистеина – и аминокислот, содержащих ненасыщенные связи – триптофана, гистидина и фенилаланина. Видимо, поэтому и возникло предположение, что инактивация микроорганизмов при действии гипохлорита натрия обусловлена окислением SH групп. Но, являясь источником активного кислорода, гипохлорит натрия в то же время имеет небольшую массу, и, следовательно, клеточные мембраны не представляют для него серьезного препятствия. Поэтому он без труда проникает внутрь тканевых клеток и окисляет токсины, присутствующие в тканевых клеток, чем и объясняется терапевтический эффект гипохлорита натрия при отравлении различными веществами. Такова точка зрения одних специалистов. Но существует и другое мнение по поводу биологических эффектов электрохимически активированных растворов. Как считают некоторые специалисты, в основе биологических эффектов активированных растворов лежат вызванные ими изменения электронного равновесия внутренней среды организма. Под воздействием католита окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) биологических жидкостей сдвигается в сторону донорно-акцепторных значений. Это влечет за собой увеличение активности биоантиоксидантов, стабилизацию клеточных мембран, усиление неспецифического иммунитета и повышение резистентности организма к радиоактивному облучению и токсинам. Кстати, наличие таких эффектов наводит на мысль о возможности использования католита в качестве профилактического средства, повышающего иммунитет и устойчивость организма к некоторым неблагоприятным воздействиям. Анолит, благодаря своим электронно-акцепторным свойствам, обладает биоцидной активностью, стимулирует биологическое окисление и способствует детоксикации организма за счет окислительного гидроксилирования гидрофобных токсинов и шлаков. Причем концентрация стабильных продуктов электролиза 10–4...10–3 моль/л в тканевых средах обеспечивает максимальный лечебный эффект электрохимически активированных растворов.

В последние годы большое внимание уделяется изучению действия активированных растворов при раневых инфекциях. В предварительных опытах in vitro с культурами анаэробных и аэробных микроорганизмов, выделенных из ран больных, при проверке бактерицидного эффекта нейтрального и кислого анолитов выяснилось, что анолиты с концентрацией активного хлора от 60 до 120мг/л наиболее эффективны в отношении клинических штаммов микроорганизмов, представленных золотистым и эпидермальным стафилококками, синегнойной палочкой, кишечной и спорообразующими палочками, бактероидами, пептококками, пептострептококками и эубактериями. Однако лабораторные испытания, проведенные на крысах, выявили различия в бактерицидных свойствах этих растворов. Как оказалось, поверхностная обработка кожно-мышечных ран нейтральным анолитом (рН 6,5, ОВП=800мВ, концентрация активного хлора 70мг/л) полностью останавливала рост микробов в ранах. Кислый же анолит (рН 4,0, ОВП=900мВ, концентрация активного хлора 70мг/л) лишь временно, да и то не у всех подопытных животных, приостанавливал размножение микроорганизмов и через несколько часов в ранах абсолютно у всех крыс наблюдалось увеличение числа колоний. При лечении гнойных кожно-мышечных ран у крыс довольно высокой эффективностью обладали католит с рН 10,0, ОВП=800мВ и анолит с концентрацией активного хлора 120мг/л, рН 6,5, ОВП=850мВ. Обработка этими растворами раневой поверхности у большинства подопытных животных приостанавливала рост микробов и нормализовала показатели крови – количество лейкоцитов и СОЭ.

Результаты этих экспериментов еще раз подтвердили, что жизненные реалии очень трудно уложить в какую-либо теорию: наблюдаемые эффекты невозможно объяснить ни действием гипохлорита натрия, ни изменением электронного равновесия внутренней среды организма, вызванного действием активированных растворов.

В то же время совершенно точно установлено, что бактерицидные свойства католита и анолита во многом определяются условиями их получения.

Прекрасно иллюстрируют этот факт результаты изучения дезинфицирующих свойств нейтральных анолитов, полученных на двух различных установках. Растворы эти использовались для обеззараживания тест-объектов – посуды, белья, поверхностей из линолеума, метлахской плитки, кафеля, окрашенного масляной краской дерева, стеклянных медицинских изделий, металла и резины на основе натурального и синтетического каучука. Как выяснилось, оба нейтральные анолита проявили высокую эффективность в отношении всех тест-культур – золотистого стафилококка, кишечной палочки, вакцинного штамма вируса полиомиелита 1 типа, микобактерии В5 и кандида альбиканс. Различия заключались лишь во времени обработки и концентрации активного хлора.

Не менее любопытные данные были получены при исследовании двух видов анолита – кислого (рН 2,0...0,5) и нейтрального (рН 6,5...7,6) – с близкими значениями содержания активного хлора и окислительно-восстановительных потенциалов, полученных в двух различных электрохимических установках. Оказалось, что стерилизующий эффект зависел от вида обрабатываемого материала.

Время спороцидного действия для тест-объектов на основе натурального каучука составляло 300...360 минут, тогда как для обработки изделий из стекла, металла и полимерных материалов достаточно было обработки в течение 2...14 минут. Причем эффективность растворов возрастала с увеличением концентрации активного хлора. Зато при прочих равных параметрах анолитов кислый анолит был гораздо эффективнее нейтрального. К тому же, что немаловажно, многократная обработка электрохимически активированными растворами (в отличие от традиционных хлорсодержащих препаратов) практически не отражалась на физико-химических и физико-механических свойствах резин на основе силиконового каучука, натурального латекса, натурального каучука и композиций на основе термопластических полиуретанов.

Для стерилизации металлических изделий – пинцетов, скальпелей и т.д. – лучше использовать нейтральный анолит, поскольку кислый анолит обладает более высокой коррозионной активностью. Правда, добавление в электрохимически активированные растворы ингибиторов коррозии – 0,1% и 0,05% растворов катапола и натрий-бор глюконата предотвращает корродирование изделий из металла при стерилизации не только в нейтральном (рН 6,7), но и в кислом (рН 2,95) анолите. Антикоррозионный эффект, по-видимому, связан с образованием защитной пленки, плотно прилегающей к поверхности металла и создающей трудно преодолимый барьер для окисляющих агентов, вследствие чего замедляется распространение коррозии по поверхности изделия.

Вполне возможно, что в ближайшее время активированные растворы будут широко применяться для обработки рук хирургов. По крайней мере, предварительные опыты свидетельствуют о целесообразности использования католита в качестве моющего средства для механической очистки рук, а анолита – в качестве дезинфектанта. Причем микробиологические анализы показали, что после обработки католитом у большинства испытуемых возрастало число колоний бактерий на руках. По мнению авторов методики, это положительный фактор: католит таким образом как бы подготавливает микрофлору на поверхности эпителия к последующему подавлению антисептическими растворами, в частности нейтральным анолитом. Что и наблюдается в действительности.

Но исследователи на достигнутом не останавливаются. Для увеличения эффективности обработки рук и времени работы в перчатках при одновременном уменьшении содержания оксидантов в используемых препаратах были разработаны антисептические гели на основе электрохимически активированных растворов. Лучше всего зарекомендовал себя гель, в котором в качестве загустителя использовались модифицированные крахмалы. Он может храниться в течение трех месяцев, не теряя своей эффективности, и прекрасно дезинфицирует при достаточно низких концентрациях активного хлора.

Активированный анолит можно использовать и для дезинфекции питьевой воды. Как свидетельствуют исследования специалистов, вода, зараженная штаммами холерного вибриона, в концентрации 200млн микробных тел в 1мл, всего после пятиминутного контакта с анолитом полностью обеззараживается, а ее органолептические показатели соответствуют всем требованиям ГОСТа.

**Заключение**

Объективности ради, надо заметить, что электрохимически активированные растворы нашли на территории бывшего Советского Союза практическое применение. В ряде медицинских учреждений России их используют для дезинфекции и стерилизации, в Узбекистане – для обеззараживания питьевой воды и продуктов питания. По сравнению с традиционными дезинфицирующими средствами они имеют определенные преимущества. Применение активированных растворов экономически выгодно: по многочисленным данным, приобретение электрохимической установки окупается всего за два года, а ее использование продлевает срок годности медицинских изделий из резин на основе силиконового каучука, натурального латекса, натурального каучука и композиций на основе термопластических полиуретанов. Помимо этого неоспоримым достоинством активированных растворов является отсутствие аллергического, канцерогенного и токсического действия. Сейчас уже совершенно ясно, что активированные растворы могут выступать не только в качестве антисептических средств, но и в качестве лекарственных препаратов.

Продолжается изучение возможности их применения при лечении гнойных хирургических инфекций и при интравазальной терапии сепсиса. В последние годы изучается в эксперименте на животных антибактериальное действие гелей на развитие раневого процесса. Ведутся уникальные исследования по использованию активированных водных растворов ионизированного серебра для профилактики гриппа и ОРЗ. Высокая химиотерапевтическая эффективность комплексных растворов серебра и меди доказана не только в клинических условиях, но и в полевых эпидемиологических экспериментах. И можно надеяться, что в ближайшее время эти препараты займут достойное место в арсенале практической медицины.