

ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ МЕСТНОЙ ДАРСОНВАЛИЗАЦИИ

© 2018 г. И.М. Пискарев, К.А. Астафьева*, И.П. Иванова*

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119234, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1/2

*Нижегородская государственная медицинская академия Министерства здравоохранения Российской Федерации, 603005, Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1

E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.17 г.

После доработки 08.11.17 г.

Впервые исследованы окислительно-восстановительные реакции при воздействии физиотерапевтического прибора «Дарсонваль Корона». В качестве детектирующих жидкостей использованы растворы Fe^{2+} , Fe^{3+} , KI, триптофана, тирозина и фенилаланина. При воздействии прибора в детектирующих жидкостях происходили окислительно-восстановительные процессы, а для ароматических аминокислот наблюдалось уменьшение флуоресценции. Максимальный выход окислительно-восстановительных процессов и уменьшения флуоресценции достигались в течение первых 0,5–2 мин с начала обработки. Установлено, что в случае одноэлектронного переноса (система $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) выходы окисления и восстановления примерно равны. При двухэлектронном переносе в системе I^-/I_3^- наблюдается только восстановление, а окисление подавлено. Это может быть связано с длительностью полуволны импульса тока. Можно предположить, что терапевтический эффект обусловлен окислительно-восстановительными процессами, инициируемыми микроразрядами на поверхности электрода.

Ключевые слова: местная дарсонвализация, окисление, восстановление, флуоресценция.

Терапевтическое действие токов высокой частоты широко известно. Один из приборов, действие которого основано на токе высокой частоты, разработал А. Д'Арсонваль. Он использовал частоты 2–5 кГц при амплитуде высокого напряжения от нескольких единиц до десятков киловольт [1]. Через высокоомный графитовый электрод ток воздействовал на пациента. Был установлен значительный терапевтический эффект, проявляющийся, в частности, в ускорении регенерации поврежденной ткани. Эффект наблюдался в том месте, к которому был подведен электрод, поэтому всю процедуру стали называть местной дарсонвализацией [2]. Местная дарсонвализация может быть контактной или дистанционной. При контактной дарсонвализации электрод непосредственно соприкасается с поверхностью. При дистанционной – между электродом и поверхностью остается зазор от нескольких миллиметров до одного–двух сантиметров, в котором возникает электрический разряд. Применяется еще и общая дарсонвализация (индуктотерапия), при которой объект помещают внутрь индукционной катушки (клетку Д'Арсонваля), по обмотке которой пропускают переменный ток высокой частоты.

Было установлено, что терапевтический эффект зависит от частоты переменного тока. Используются частоты ~20, ~100 и более (до 400) кГц. При местной дарсонвализации в качестве электрода стали применять стеклянные трубки различной формы, заполненные неоном. Величина высокого напряжения, подаваемого на электрод, обычно регулируется в пределах от 10 до 30 кВ. Несмотря на широкое применение прибора Д'Арсонваля в медицине, механизм его действия остается практически неизученным. Нет ни одной работы, в которой бы этот механизм рассматривался. Имеются только работы, в которых описывается терапевтический эффект его применения. Считается, что основным действующим фактором является высокая частота, индуцирующая нагрев тканей, увеличение микроциркуляции крови на обрабатываемом участке и непосредственно воздействующая на состояние белков и клеток [3,4].

При дистанционной дарсонвализации на поверхности стеклянного электрода возникает барьерный разряд, в котором генерируется озон и другие активные частицы. Действие барьерного разряда известно. При контакте с кожей или при погружении в жидкость на поверхности электрода барьерный разряд не образуется, но

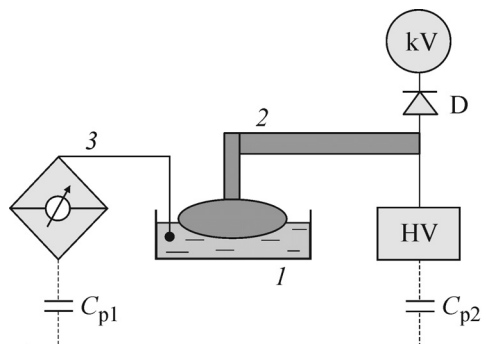


Рис. 1. Блок-схема эксперимента: 1 – чашка Петри с обрабатываемой жидкостью; 2 – разрядный электрод прибора Дарсонваль; 3 – измерительная цепь тока разряда; HV – источник высокого напряжения; kV – статический киловольтметр; D – цепочка диодов R5000F; C_{p1} , C_{p2} – паразитные емкости относительно земли.

могут возникать микроразряды [5]. При микроразрядах образуются химически активные частицы, поэтому в месте контакта электрода с обрабатываемым объектом возможен химический эффект. Химический механизм местной дарсонвализации ранее не рассматривался.

Представляет интерес исследовать химический механизм действия прибора Д’Арсонваля, что позволит более детально прогнозировать результат применения этой физиотерапевтической процедуры и на основании новых данных расширить сферу ее применения. Изучению химического механизма местной дарсонвализации, при которой электрод полностью контактирует с обрабатываемым объектом, посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА

В работе использовали промышленный прибор «Дарсонваль Корона» производства фирмы «НОВАТОР» (Украина). Его основные характеристики: величина высокого напряжения – до 25 кВ, рабочая частота 100 ± 10 кГц. Выходное напряжение модулировано сетью, частота пульсаций 100 Гц. Ток разряда регулируется путем изменения высокого напряжения в самом приборе.

Блок-схема эксперимента представлена на рис. 1. В ходе эксперимента контролировали электрические характеристики прибора. Высокое напряжение, подаваемое на стеклянный электрод, измеряли относительно земли электростатическим киловольтметром типа С-96 (Россия). Киловольтметр подключали через цепочку из 40 высокочастотных высоковольтных диодов R5000F. Для измерения тока через об-

разец использовали мостик на тех же диодах, по четыре диода в каждом плече, в диагональ мостика включали микроамперметр. Измерительный мостик соединяли проводником с жидкостью в чашке Петри. Цепь токов высокой частоты замыкалась через паразитные емкости. Для работы использовали режим, при котором ток через образец достигал максимальной величины и составлял 50 мкА.

Обработку проб жидкости объемом 5 мл осуществляли в пластиковой чашке Петри диаметром 40 мм. Использовали стеклянный электрод прибора «Дарсонваль Корона» в форме «грибка» с диаметром шляпки 30 мм. В процессе обработки пробы электрод погружали в жидкость на 3–4 мм. Время обработки составляло от 30 с до 20 мин. Сразу после обработки на спектрофотометре измеряли спектры поглощения растворов, а с помощью флуориметра – флуоресценцию растворов. Интервал между окончанием обработки и началом измерений составлял ~1 мин, время измерения равнялось 1,5–2 мин.

Окислительно-восстановительные реакции изучали с помощью пробных растворов. В качестве детектирующих жидкостей использовали водные растворы окисляющихся и восстанавливающихся веществ. Измеряли оптическую плотность исходной и обработанной жидкости в диапазоне длин волн 250–400 нм. В связи с большим разбросом значений оптической плотности обработанных растворов измерения для каждого времени обработки повторяли 40–50 раз. Результаты усредняли.

Окисление двухвалентного железа. Готовили водный раствор соли Мора с концентрацией 2 г/л, ($[\text{Fe}^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), добавляли 21 мл/л концентрированной серной кислоты и 50 мг/л NaCl (дозиметр Фрикке, рН 0,8). Содержание окисленного трехвалентного железа до и после обработки определяли по оптической плотности на длине волны 304 нм, коэффициент экстинкции $\epsilon \sim 2100 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{см})^{-1}$ [6]. Трехвалентное железо в соли Мора могло образоваться в результате окисления железа кислородом воздуха при хранении реактива.

Восстановление трехвалентного железа. Готовили водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,05 г/л ($[\text{Fe}^{3+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Для измерений использовали водный раствор без добавления каких-либо примесей (рН 3,8) и раствор с добавлением азотной кислоты (рН 0,8). Так как раствор с рН 3,8 нестабилен, оптическая плотность на длине волны 304 нм исходного раствора в каждой пробе измеряли два раза – непосредственно перед обработкой

и после обработки данной пробы прибором «Корона» и измерения спектра поглощения обработанного раствора. Самопроизвольное изменение оптической плотности за время между первым и вторым измерением исходного раствора в этом случае не превышало 2%. Раствор в азотной кислоте с pH 0,8 был стабилен.

Окисление ионов I^- и восстановление молекулярного иода. Готовили водный раствор KI с концентрацией 5 г/л. Сразу после приготовления значение pH составляло 5,5. Для измерений использовали три раствора: свежеприготовленный раствор без добавок (pH 5,5), раствор с KOH (pH 9,7) и раствор с H_2SO_4 (pH 1,1). При окислении ионов иода образуется молекулярный иод, переходящий в присутствии ионов иода в трийодид:



Максимумы поглощения трийодида в ультрафиолетовом спектре: 288 нм, $\epsilon = 2,65 \cdot 10^4$ л $\times$ (моль $\cdot$ см) $^{-1}$ и 351 нм, $\epsilon = 1,72 \cdot 10^4$ л $\cdot$ (моль $\cdot$ см) $^{-1}$ [7]. Положение и коэффициенты экстинкции этих максимумов не зависят от величины pH. Оптическая плотность максимумов поглощения остается пропорциональной концентрации I_3^- в диапазоне $0,001 < [I_3^-] < 0,1$ ммоль/л [7,8]. В проведенных экспериментах концентрация трийодида не выходила за эти пределы. Концентрацию молекулярного иода определяли по оптической плотности на длине волны 288 нм.

Восстановление I_2 наблюдали в кислом растворе с pH 1,1 и в нейтральном растворе с pH 5,5. Свежеприготовленные растворы не содержали молекулярный иод, поэтому его предварительно нарабатывали. В кислом растворе (pH 1,1) происходило самопроизвольное цепное окисление ионов I^- в присутствии кислорода воздуха. Для того чтобы набрать достаточную концентрацию молекулярного иода в кислом растворе, свежий раствор выдерживали 3 ч, после чего начинали измерения. В нейтральном растворе (pH 5,5) молекулярный иод нарабатывали путем облучения раствора ртутной ультрафиолетовой лампой низкого давления ДБК-9 ($\lambda = 253,7$ нм) в течение 1 ч. Так как растворы с pH 1,1 и 5,5 были нестабильны, измерения исходной оптической плотности каждой пробы проводили дважды – непосредственно перед обработкой прибором «Корона» и после обработки и измерения оптической плотности обработанного раствора. Изменение оптической плотности исходного раствора за это время не превышало 5%.

Прибором «Корона» обрабатывали растворы триптофана, тирозина и фенилаланина. После обработки регистрировали спектры флуоресценции. Длины волн возбуждения и регистрации составляли: для триптофана – возбуждение 288 нм, регистрация 350 нм; для тирозина – возбуждение 275 нм, регистрация 303 нм; для фенилаланина – возбуждение 261 нм, регистрация 284 нм. Длины волн возбуждения и регистрации определяли экспериментально.

Известно, что флуорофоры могут тушить свою флуоресценцию [9]. Поэтому оптимальные концентрации триптофана, тирозина и фенилаланина определяли экспериментально. Для этого измеряли зависимость флуоресценции от концентрации флуорофора. При малых концентрациях флуоресценция линейно возрастает, достигает насыщения и с дальнейшим ростом концентрации начинает убывать. Для работы была выбрана концентрация 10 мг/л, соответствующая средней части начального линейного участка зависимости. Это соответствует молярной концентрации фенилаланина 0,06 ммоль/л, тирозина – 0,055 ммоль/л и триптофана – 0,049 ммоль/л. Измерения спектров флуоресценции проводили на спектрофотометре «ФЛЮОРАТ-02 ПАНОРАМА» («Люмэкс», Санкт-Петербург).

Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов в диапазоне длин волн 250–400 нм измеряли на спектрофотометре СФ-102 («АКВИЛОН», Москва). Кювета из кварцевого стекла имела длину оптического пути 10 мм.

Использовали реактивы квалификации «ч.д.а.» и дистиллированную воду с pH 5,5. Данные, полученные в эксперименте, обрабатывали с помощью пакетов прикладных программ Excel и Statistica 8.0. Результаты представлены в виде $M \pm m$, где M – среднее арифметическое, m – ошибка среднего. Статистическую значимость различий средних определяли по параметрическому критерию Стьюдента. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Электрические характеристики прибора. При включении сети высокое напряжение скачком возрастало до значения E_0 , определяемого положением регулятора напряжения, вмонтированного в прибор. Максимальное значение E_0 составляло 25 кВ. При появлении тока напряжение на электроде падало до 500–1000 В в зависимости от величины тока разряда. Ток разряда регулировался изменением величины высокого напряжения и составлял от 20 до

Таблица 1. Изменения оптической плотности A на длине волны 304 нм в растворах Fe^{2+} и Fe^{3+} по сравнению с исходными значениями A_0

Время обработки t , мин	$A - A_0$	
	Раствор Fe^{2+}	Раствор Fe^{3+}
0	$0 \pm 0,004$	$0 \pm 0,004$
0,5	$0,079 \pm 0,027$	$-0,063 \pm 0,022$
1	$0,084 \pm 0,029$	$-0,061 \pm 0,02$
2	$0,07 \pm 0,024$	$-0,057 \pm 0,02$
4	$0,055 \pm 0,019$	$-0,055 \pm 0,019$
6	$0,051 \pm 0,017$	$-0,051 \pm 0,019$
8	$0,043 \pm 0,015$	$-0,038 \pm 0,013$
10	$0,035 \pm 0,011$	$-0,041 \pm 0,013$
12	$0,028 \pm 0,009$	$-0,034 \pm 0,013$
14	$0,026 \pm 0,009$	$-0,031 \pm 0,013$
16	$0,03 \pm 0,01$	$-0,026 \pm 0,009$
20	$0,03 \pm 0,01$	$-0,024 \pm 0,009$

50 мкА. Максимальный ток разряда 50 мкА достигался при $E_0 \sim 14\text{--}15$ кВ. С ростом E_0 выше 15 кВ ток разряда уменьшался. Это связано с ограниченной мощностью источника питания.

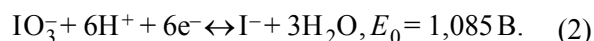
Измерение оптической плотности. Оптическая плотность A на длине волны 304 нм определяется концентрацией трехвалентного железа. Изменения оптической плотности $A - A_0$, где A – оптическая плотность обработанного, A_0 – исходного растворов Fe^{2+} и Fe^{3+} приведена в табл. 1. Для исходного раствора двухвалент-

ного железа $A_0 = 0,03 \pm 0,005$. Наличие трехвалентного железа обусловлено самопроизвольным окислением двухвалентного железа в процессе хранения реактива. Оптическая плотность исходного раствора трехвалентного железа составляла $A_0 = 0,25 \pm 0,02$. После обработки прибором «Корона» оптическая плотность на длине волны 304 нм в растворе Fe^{2+} увеличивается, а в растворе Fe^{3+} – уменьшается. Из табл. 1 видно, что основные изменения оптической плотности происходят за время обработки до 4 мин. При времени обработки больше 12 мин изменения оптической плотности уменьшаются и начинают мало зависеть от времени. Начальные выходы окисления Fe^{2+} и восстановления Fe^{3+} приведены в табл. 2.

Изменения оптической плотности линии 288 нм растворов КИ с разными значениями pH после обработки прибором «Корона» представлены на рис. 2. Видно, что при pH 5,5 и 1,1 (окисленные образцы) оптическая плотность уменьшается, т.е. в окисленных образцах происходит восстановление. В неокисленном образце при pH 9,7 оптическая плотность остается близкой к нулю, окисление ионов I^- не происходит. Окисления (появления пика трииодида на длине волны 288 нм) нет и в растворе с pH 5,5 для неокисленного образца (на рисунке данные не приводятся). Оценка начальных скоростей окисления и восстановления в растворах КИ приведена в табл. 2.

Для неокисленных образцов КИ при pH 9,7 и 5,5, когда окисление в принципе возможно, дается верхняя оценка скорости окисления. Эта скорость мала, поэтому в пределах точности измерений окисление экспериментально не наблюдается. Механизма восстановления для этих случаев нет, так как нет окисленных специй. Для окисленных образцов КИ с pH 5,5 и 1,1 возможно как окисление, так и восстановление. Так как преобладает восстановление, данные по скорости окисления не приводятся.

Отсутствие в спектре поглощения обработанных растворов (щелочного и неокисленного нейтрального) пика трииодида на длине волны 288 нм может означать, что окисление идет по механизму, описываемому следующей полуреакцией:



В нейтральной или щелочной среде равновесие будет сдвинуто влево, поэтому при окислении I^- по этому механизму будут образовываться ионы IO_3^- . Ион IO_3^- не имеет характерного пика в ультрафиолетовом спектре поглощения,

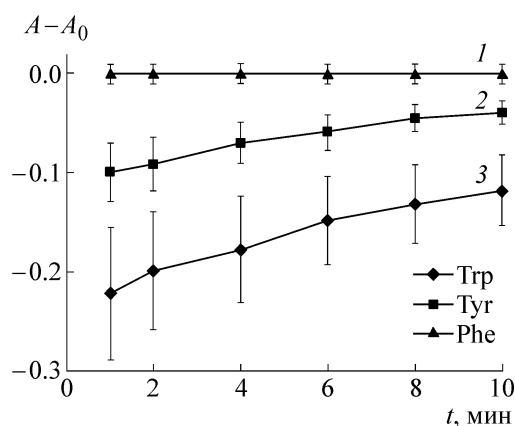
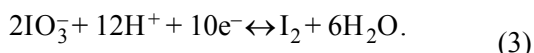


Рис. 2. Зависимости изменения оптической плотности на длине волны 288 нм в растворе КИ от времени обработки прибором «Корона». A – Оптическая плотность обработанного раствора, A_0 – оптическая плотность исходного раствора КИ. Величина pH растворов составляла 9,7 (1 – неокисленный образец); 5,5 (2 – окисленный образец); 1,1 (3 – окисленный образец).

Таблица 2. Начальная скорость окисления и восстановления пробных растворов в объеме 5 мл

Пробные растворы	Окисление: механизм; выход, моль·(л·с) ⁻¹	Восстановление: механизм; выход, моль·(л·с) ⁻¹
Fe ²⁺ , pH 0,8	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ ; (6,3 ± 2,5)·10 ⁻⁷	Механизма восстановления нет
Fe ³⁺ , pH 3,8	Механизма окисления нет	Fe ³⁺ → Fe ²⁺ ; (4,7 ± 1,8)·10 ⁻⁷
KI, pH 9,7	2I ⁻ → I ₂ ; < 6·10 ⁻⁹ I ⁻ → IO ₃ ⁻ ; < 6·10 ⁻⁹	Механизма восстановления нет Механизма восстановления нет
KI, pH 5,5, неокисленный	2I ⁻ → I ₂ ; < 6·10 ⁻⁹ I ⁻ → IO ₃ ⁻ ; < 6·10 ⁻⁹	Механизма восстановления нет Механизма восстановления нет
KI, pH 5,5, окисленный	2I ⁻ → I ₂ ; преобладает восстановление	I ₃ ⁻ → 3I ⁻ ; (6,3 ± 1,7)·10 ⁻⁸
KI, pH 1,1, окисленный	2I ⁻ → I ₂ ; преобладает восстановление	I ₃ ⁻ → 3I ⁻ ; (1,4 ± 0,6)·10 ⁻⁷

поэтому он остается неидентифицированным. В кислой среде процесс будет описываться другой полуреакцией:



В сильно кислой среде равновесие реакции (3) сдвинуто вправо, поэтому будет образовываться молекулярный иод, который, взаимодействуя с оставшимися в растворе ионами иода, превратится в трийодид согласно реакции (1).

Чтобы оценить возможность протекания реакции (2), в обработанные прибором «Корона» неокисленный нейтральный и щелочной растворы KI добавляли серную кислоту, доводя значение pH до 0,8–1,0. Если при обработке прибором образуется IO₃⁻, то в кислом растворе, согласно реакциям (3) и (1), должен появляться трийодид. Поскольку он не был обнаружен, можно сделать вывод, что в нейтральном неокисленном (pH 5,5) и щелочном (pH 9,7) растворах KI окисление ионов иода по реакции (2) не происходит.

Результаты измерения флуоресценции растворов триптофана, тирозина и фенилаланина представлены на рис. 3. В начале обработки флуоресценция пробы, обработанной прибором «Корона», становится меньше, чем у исходного необработанного раствора. Наиболее заметные изменения происходят после первых 0,5–2 мин обработки. При более длительной обработке флуоресценция начинает увеличиваться. Изменение флуоресценции раствора тирозина намного меньше, чем растворов триптофана и фенилаланина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В растворе соли Мора (дозиметр Фрикке) трехвалентного железа практически нет. Однако под действием внешнего фактора (прибор «Корона») двухвалентное железо окисляется, переходя в трехвалентное, и оптическая плотность на длине волны 304 нм увеличивается. В растворе нитрата железа III трехвалентное железо под действием того же внешнего фактора восстанавливается, поэтому оптическая плотность на длине волны 304 нм уменьшается.

Начальные выходы окисления Fe²⁺ и восстановления Fe³⁺ приведены в табл. 2. Максимальный выход окисления двухвалентного и восстановления трехвалентного железа достигается в начале обработки (30 с – 1 мин). Выход

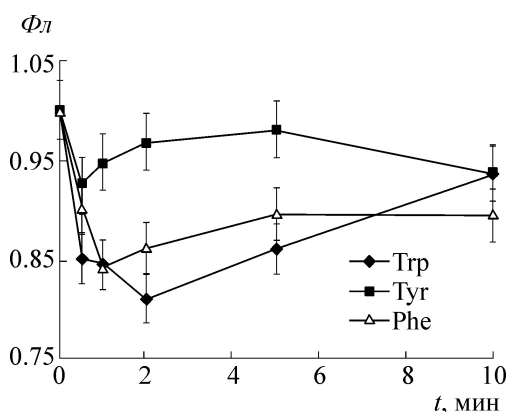


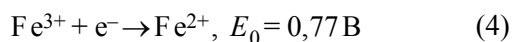
Рис. 3. Зависимости флуоресценции исследуемых веществ – триптофана (Trp), тирозина (Tyr) и фенилаланина (Phe) от времени обработки прибором «Корона». $\Phi_l = \Phi_t/\Phi_0$, где Φ_t – флуоресценция после обработки в течение времени t , Φ_0 – флуоресценция необработанного вещества.

окисления составляет $(6,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-7}$ моль·(л·с)⁻¹, а выход восстановления – $(4,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$ моль·(л·с)⁻¹ в объеме 5 мл. Одинаковый выход окисления и восстановления (в пределах ошибок измерения) свидетельствует о том, что выход окислителей и восстановителей под действием прибора «Корона» одинаков. Механизмом их образования могут быть микроразряды на поверхности стеклянного электрода, в которых генерируются активные частицы [5]. В пользу микроразрядов, которые носят случайный характер, говорит большой разброс результатов.

С увеличением времени обработки до 6–10 мин выход окисления и восстановления уменьшается до $(3,2 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$ моль·(л·с)⁻¹. Это может быть связано с восстановлением в микроразряде окисленных продуктов и окислением восстановленных, т.е. с протеканием обратных реакций.

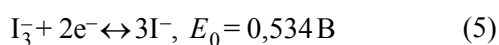
С уменьшением тока прибора «Корона» от 50 до 30 мкА выход окисления и восстановления увеличивается в 2,5–3 раза. Это связано с тем, что при уменьшении скорости генерации активных частиц в микроразрядах, когда ток становится меньше, уменьшается вероятность их взаимодействия между собой. При большой концентрации частицы гибнут, не производя эффекта [10].

Окислительно-восстановительные процессы в системе $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ описываются полуреакцией с нормальным потенциалом E_0 :



Здесь и далее использованы данные по электрохимическим константам из справочника [11]. При положительной полуволне переменного напряжения на электроде преимущественно будет происходить окисление, а при отрицательной полуволне – восстановление. Как при окислении, так и при восстановлении происходит одноэлектронный перенос с одной молекулы железа разной валентности (Fe^{2+} или Fe^{3+}). Поскольку амплитуда положительной и отрицательной полуволны напряжения одинаковы, то вероятности окисления и восстановления должны быть примерно одинаковы. Это соотношение в пределах ошибок измерений выполняется для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (см. табл. 2).

Окислительно-восстановительные процессы в системе I_3^-/I^- описываются следующей полуреакцией:



Нормальный потенциал этой реакции меньше, чем для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. С этой точки

зрения окислительно-восстановительные реакции должны происходить легче. Однако в системе I_3^-/I^- при воздействии прибором «Корона» происходит только восстановление, окисление вообще не наблюдалось. В то же время при постоянном воздействии (непрерывное ультрафиолетовое излучение) окисление в растворе KI происходит.

При воздействии прибором «Корона» донором и акцептором электронов являются микроразряды на поверхности стеклянного электрода, контактирующей с жидкостью. При частоте 100 кГц длительность одной полуволны, в течение которой может формироваться микроразряд, составляет 5 мкс. Малое время существования микроразряда может накладывать ограничения на протекание сложных реакций.

Как окисление, так и восстановление в системе I_3^-/I^- – это двухэлектронный перенос (реакция (5)). Но при восстановлении перенос двух электронов происходит в одной молекуле I_3^- , а при окислении перенос одновременно происходит в двух молекулах I^- . Поскольку вероятность переноса двух электронов в одной молекуле существенно больше, чем одновременно в двух разных молекулах, при малом времени воздействия вероятность окисления оказывается намного меньше, чем вероятность восстановления. Этот эффект наблюдается именно при малой длительности воздействия (малой длительности импульса), так как при непрерывном воздействии излучения ртутной лампы окисление происходит. Время воздействия определяется длительностью полуволны переменного тока, и оно уменьшается с ростом частоты переменного напряжения.

Таким образом, в растворе KI, где окислительно-восстановительные процессы связаны с двухэлектронным переносом, окисление не происходит, а восстановление протекает преимущественно в первые минуты обработки. В нейтральном растворе KI через 5 мин процесс восстановления практически прекращается (см. рис. 2). Восстановление могут тормозить продукты, нарабатываемые при включении прибора «Корона», которые не были идентифицированы.

В более простой системе, где имеет место одноэлектронный перенос, основной эффект достигается тоже в первые минуты и сильно уменьшается через ~5 мин. Это связано с протеканием обратных реакций.

В более сложных системах (триптофан, тирозин, фенилаланин) уменьшение флуоресценции также может быть связано с окислительно-восстановительными процессами. Уменьше-

ние флуоресценции составляет 15–20% для триптофана и фенилаланина, а для тирозина – около 5%. При этом молярные концентрации исследуемых веществ примерно одинаковые.

Флуоресценция ароматических аминокислот связана с бензольным кольцом [12]. Первой стадией окисления бензольного кольца под действием радикалов является гидроксирование, при котором радикалами ароматических аминокислот к бензольному кольцу добавляется вместо –Н группа –ОН [13]. В частности, при гидроксировании фенилаланина образуется тирозин. Окисление бензольного кольца на примере фенолов рассмотрено в работе [14]. Начальные стадии окисления происходят по схеме: бензол (нет групп –ОН) – фенол (одна группа –ОН) – гидрохинон (две группы –ОН) – пирогаллол (три группы –ОН).

Во всех случаях длины волн возбуждения сдвигаются, однако для всех ароматических аминокислот длины волн возбуждения близки и частично перекрываются. В продуктах гидроксирования, где к ароматическому кольцу добавляется новая группа –ОН, выход флуоресценции оказывается больше, чем в исходном веществе. Поэтому в начале обработки флуоресценция уменьшается, так как расходуется исходное вещество, но по мере накопления продуктов гидроксирования флуоресценция снова увеличивается.

В работе [4] было исследовано цитотоксическое действие прибора «Дарсонваль Корона». Время обработки составляло от 0,5 мин до 1 ч. При обработке эритроцитов установлено, что около 50% клеток гибнут за первые 5 мин, с увеличением времени обработки количество нежизнеспособных клеток увеличивается незначительно, до 54% за 1 ч, 100%-й цитотоксический эффект не достигался. Было также проанализировано общее количество и жизнеспособность лимфоидных клеток после обработки прибором «Корона». Установлено, что с увеличением времени воздействия общее количество лимфоидных клеток снижалось, а количество нежизнеспособных – возрастало. 50%-й цитотоксический эффект, лизис клеток, наблюдался после воздействия прибором «Корона» в течение 30 с. Количество нежизнеспособных клеток после воздействия в течение 1 ч увеличилось незначительно и составило 52%. Изучалась гидрофобность мембран – интенсивность флуоресценции 1,6-дифенилгексатриена в бислое лимфоидных клеток после воздействия. Гидрофобность мембран после воздействия прибором Корона за время до 1 ч не изменялась, следовательно, проницаемость мембраны и уровень окисленности жирных кислот фосфолипидов не

меняются. Далее была исследована микровязкость липидного бислоя и белок-липидных контактов с помощью эксимеризации зонда пирена. Статистически значимых различий в микровязкости мембран после воздействия прибором «Корона» выявлено не было. В то же время под действием других приборов, инициирующих окисление (например, ртутная ультрафиолетовая лампа), гидрофобность и микровязкость сильно менялись. Таким образом, в работе [4] установлено, что основные изменения при воздействии прибора «Корона» происходят в клетках за первые 0,5–5 мин обработки, так же как и окислительно-восстановительные процессы, наблюдаемые в данной работе. Окислительные процессы под действием прибора «Корона» могут происходить не во всех случаях. В данной работе изменение флуоресценции тирозина, которое должно быть связано с окислительными процессами, проявляется слабо. Это может быть связано с многоэлектронным переносом, как в случае системы I_3^-/I^- .

Полученные данные свидетельствуют о том, что под действием прибора «Корона» происходят окислительно-восстановительные реакции, которые могут происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Значительное уменьшение эффектов при времени обработки больше 5 мин может быть связано с протеканием обратных реакций.

Физиотерапевты на основании опыта рекомендуют проводить местную дарсонвализацию в течение нескольких минут, перемещая электрод по поверхности кожи пациента. Поэтому можно предположить, что терапевтический эффект местной дарсонвализации обусловлен именно окислительно-восстановительными процессами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при контакте электрода прибора «Корона» с поверхностью жидкости в ней образуются окислители и восстановители. Механизмом образования окислителей и восстановителей могут быть микроразряды на электроде, которые происходят в области неоднородностей на поверхности стекла. В системе с одноэлектронным переносом выход окисления и восстановления примерно одинаков. В сложных системах, когда имеет место многоэлектронный перенос, преобладает процесс переноса из одной молекулы. Процесс, когда перенос электрона должен происходить из нескольких разных молекул, оказывается подавленным. Для системы I_3^-/I^- это процесс окисления. Основной эффект действия прибора про-

исходит в первые 0,5–5 мин после начала обработки, что можно объяснить протеканием обратных реакций. Анализ литературных данных позволяет заключить, что процессы под действием прибора «Корона» происходят в основном в первые минуты с начала обработки и наблюдаются не во всех случаях, что согласуется с нашими данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. J. Turrell, *The principles of electrotherapy and their practical application* (H. Frowde and Hodder & Stoughton, London, 1922).
2. О. И. Ефанов, в кн. *Курортология и физиотерапия: справочник*, Под ред. В.М. Боголюбова (Медицина, М., 1985), т. 1, сс. 419–425.
3. Н. И. Аверьянова и И. А. Шипулина. *Основы физиотерапии. Учебное пособие* (Феникс, Ростов-на-Дону, 2007).
4. К. А. Астафьева и И. П. Иванова. Современные технологии в медицине **9** (1), 115 (2017).
5. Л. Т. Бугаенко, Т. А. Калинина, Г. В. Ковалев и А.М. Сизиков, *Химия высоких энергий* **37** (5), 397 (2003).
6. А. К. Пикаев, *Дозиметрия в радиационной химии* (Наука, М., 1975).
7. S.-H. Jung, J.-W. Yeon, Y. Kang, and K. Song, *Asian J. Chem.* **26** (13), 4084 (2014).
8. S. V. Kireev and S. L. Shnyrev, *Laser Phys.* **25**, 075602 (2015).
9. И. М. Пискарев, И. П. Иванова, А. Г. Самоделкин и М. Н. Иващенко. *Иницирование и исследование свободно-радикальных процессов в биологических экспериментах* (Нижегородская ГСХА, Н. Новгород, 2016).
10. И. М. Пискарев, *Журн. техн. физики* **69** (1), 58 (1999).
11. *Handbook of chemistry and physics*, Ed. by W. M. Haynes (CRC Press, 2016–2017), 97 Edition.
12. Н. Л. Векшин. *Флуоресцентная спектроскопия биополимеров* (Фотон-век, Пушкино, 2006).
13. P. F. Fitzpatrick, *Biochemistry* **42** (48), 14083 (2003).
14. И. М. Пискарев, *Кинетика и катализ* **40** (4), 505 (1999).

Chemical Mechanism of Local Darsonvalization

I.M. Piskarev*, K.A. Astaf'eva**, and I.P. Ivanova**

*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University,
Leninskie Gory 1/2, Moscow, 117234 Russia

**Nizhny Novgorod State Medical Academy, pl. Minina i Pozharskogo 10/1, Nizhny Novgorod, 603005 Russia

Oxidation reduction (redox) reactions were firstly explored during impulse current exposure when using Darsonval Korona device. The solutions of Fe^{2+} , Fe^{3+} , KI, tryptophan, tyrosine and phenylalanine were used as markers. The device gave rise to redox reactions and fluorescence of aromatic amino acids diminished. The highest level of redox reaction processes and quenching of fluorescence occurred for the first 0.5–2 min from the moment of exposure. It was established that in case of one-electron transfer (a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ system) the yields of an oxidation reaction and a reduction reaction are approximately proportional. In case of two-electron transfer, in a I^-/I_3^- system only a reduction but not oxidation reaction is present. It is probably associated with the duration of the half wave impulse current. The results of the work suggest that the therapeutic effect is caused by oxidation-reduction processes, initiated by microdischarges on the electrode surface.

Keywords: local darsonvalization, oxidation, reduction, fluorescence