

Введение Ранее с помощью комплекса физико-химических методов и последующего анализа результатов физико-химических и биологических экспериментов показано [1-7], что физико-химические свойства и биологическая активность растворов в низкой области концентраций взаимосвязаны и обусловлены образованием и перестройкой наноструктур, т.е. самоорганизацией растворов. Одной из биосистем, на которой было проверено влияние образования и перестройки наноассоциатов, был активный ил, используемый для очистки сточных вод [4, 8]. Стимулирование микробиоценоза активного ила биорегуляторами является высокоэффективным, перспективным и доступным способом очистки сточных вод, так как сводит к минимуму воздействие биорегулятора на очищенную воду и осуществляется при относительно минимальных затратах энергии [8]. Было показано, что наиболее вероятной причиной, обуславливающей перемену знака биоэффекта (ухудшение или интенсификация процесса очистки сточной воды) в различных интервалах концентраций растворов N,N-дифенилгуанидиновой соли дигидроксиметилфосфиновой кислоты, является расхождение в природе наноструктур, образующихся в области обычных и низких концентраций [4]. В настоящей работе с целью расширения круга биорегуляторов активности микроорганизмов, используемых в низкой области концентраций, изучены самоорганизация, физико-химические свойства, окислительная способность (химическое потребление кислорода, ХПК) водных растворов широко известного биологически активного вещества (БАВ) - салициловой кислоты (1) в широкой области концентраций 10⁻²-10⁻¹-10⁻² моль/л. 1 Салициловая кислота 1 - фенольное соединение со свойствами фитогормона, регулятор различных процессов в растениях, радиопротектор [9, 10]. Салициловая кислота известна как сигнальная молекула, участвующая в формировании системной устойчивости растений [10]. Показано, что растворы 1 в интервале 10⁻²-10⁻¹ моль/л оказывают существенное влияние на рост и развитие растений, таких как горох и кукуруза. Водный раствор 1 в концентрации 10⁻⁴, 10⁻¹⁶ моль/л способен ингибировать прорастание семян гороха, а в концентрациях 10⁻⁶, 10⁻¹⁴ моль/л - стимулировать [9]. Известно, что под действием 1 в клетке возрастает содержание активных форм кислорода [11]. Экспериментальная часть Соединение 1 коммерческий препарат фирмы Acros (99%). Самоорганизацию растворов исследовали методами динамического светорассеяния и электрофореза (ДСР, анализатор Zetasizer Nano ZS, "Malvern Instruments"), физико-химические свойства растворов изучали методом кондуктометрии (inoLab Cond Levell) и pH-метрии (inoLab pH) аналогично [1, 2]. Процедура подготовки образцов для изучения размеров и ζ-потенциала обеспечивала необходимое "обеспылевание" растворов (использование одноразовых пипеток, кювет с крышками или погружными электродами, входящими в комплект прибора, одноразовых фильтров 0.45 мкм, HN- "Millex"). Все измерения

проводили после выдерживания растворов в течение 18 ч в условиях термостатирования при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Растворы готовили методом последовательных серийных разбавлений. Перемешивание растворов осуществляли с помощью минишейкера IKA lab dancer. Относительные ошибки измерения σ (мкСм/см) растворов 1 не превышали 0.5%, ошибки измерения характеристик наноассоциатов – эффективного гидродинамического диаметра (D , нм) кинетически подвижных частиц в максимуме кривой распределения – 15%. Влияние водных растворов 1 на аэробную очистку сточных вод (СВ) регистрировалось по показателю ХПК. ХПК отражает количество кислорода, необходимое для полного окисления содержащихся в воде органических и неорганических веществ [12]. Значения ХПК связаны прямо пропорциональной зависимостью с загрязнением сточной воды. После определения исходного показателя ХПК все колбы (контрольные и с добавкой раствора 1) устанавливали на качалку с целью лучшего поступления кислорода воздуха в исследуемый раствор. Значения ХПК параллельно определяли через каждый час в течение 5 ч как в контрольных образцах, содержащих только сточную воду и активный ил, так и в образцах с добавлением растворов 1. Все значения ХПК были переведены в относительные единицы, полученные нормированием значений ХПК в эксперименте относительно значения ХПК в контроле. При изучении скорости очистки сточных вод было показано, что наиболее информативными и значимыми являются показатели ХПК к 4-ому часу исследования, так как именно в этом временном интервале наблюдались наибольшие изменения значений ХПК относительно контроля, поэтому для анализа концентрационной зависимости ХПК использовали значения, полученные к 4-ому часу. Относительные ошибки измерения ХПК не превышали 10 %. Результаты и их обсуждение

Изучение физико-химических свойств водных растворов 1 в широкой области концентраций $1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л показало, что зависимость удельной электропроводности (χ) от концентрации носит нелинейный характер (рис.1). Рис. 1 - Зависимость удельной электропроводности водных растворов 1 от концентрации. Значения χ изменяются от 2,5 до 746 мкСм/см. В интервале концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л удельная электропроводность падает от 746 до 7,85 мкСм/см. После $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л значения χ растворов меняются меньше и нелинейно от 2,5 до 10,25 мкСм/см. При концентрациях $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-17}$ моль/л зафиксированы экстремальные значения удельной электропроводности. Как было показано [1-7], нелинейный характер зависимости удельной электропроводности водных растворов низких концентраций свидетельствует об образовании и перестройки наноассоциатов. Таким образом, ниже концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л в водных растворах 1 образуются наноассоциаты. Для подтверждения образования наноструктур водные растворы 1 были изучены методом ДСР. Изучение самоорганизации водных растворов 1 методом ДСР в широкой области концентраций показало, что распределение частиц по

размерам во всем изученном интервале концентраций носит бимодальный характер. Например, при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в растворе фиксируются частицы 1,2 нм (25%) и 157 нм (75%). Вероятно, частицы размером 1,2 нм представляют собой гидратированные ассоциаты 1 [13], а частицы 157 нм - супрамолекулярные домены, образующиеся, как показано [14-16], в растворах некоторых органических кислот. Рис. 2 - Распределение частиц по размерам в водном растворе 1 при концентрации 10^{-7} моль/л, 25°C В области концентраций $1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л в растворе 1 фиксируется незначительное количество частиц размером ~ 1 нм (15 %), а доминируют частицы сотен нанометров (85 %). На рисунке 2, в качестве примера, представлено распределение частиц по размерам в водном растворе 1 при концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Частицы размером сотни нанометров представляют собой наноассоциаты, инициированные молекулами вещества и состоящие преимущественно из квазикристаллических структур воды, показанных и охарактеризованных в [1-7]. После концентрации 10^{-12} моль/л достоверно обнаружить наноассоциаты методом динамического светорассеяния в водном растворе 1 не удалось. В отличие от растворов ранее изученного регулятора активности микроорганизмов - гуанибифоса [4], определить ζ -потенциал частиц методом электрофореза в водных растворах 1 в широкой области концентраций достоверно не удалось. Сравнение данных кондуктометрии и ДСР свидетельствует о влиянии природы частиц, образующихся в растворе, на характер изменения удельной электропроводности. Резкое изменение удельной электропроводности растворов 1 в области концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л связано с уменьшением содержания гидратированных ассоциатов 1, аналогично тому, как показано [4]. Начиная с концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и ниже, нелинейный характер зависимости удельной электропроводности обусловлен образованием и перестройкой наноассоциатов. При исследовании растворов 1 в качестве добавки, влияющей на процесс очистки сточных вод, было показано, что воздействие этих растворов на процесс носит нелинейный характер. Подобное поведение было показано при воздействии растворов 1 на сельскохозяйственные культуры [9]. Вид концентрационной зависимости ХПК (рис. 3) в интервале $1 \cdot 10^{-17}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л типичен для горметической зависимости доза-эффект. Такие зависимости характеризуются тем, что при переходе из области высоких или обычных концентраций в область низких или сверхнизких знак биоэффекта меняется на противоположный по сравнению с контролем. Рис. 3 - Зависимость ХПК сточной воды в присутствии 1 к 4 часу (1) исследования от концентрации, значение ХПК в контрольном образце (2) Изучение концентрационной зависимости изменения ХПК сточной воды с добавлением растворов 1 показало, что во всей изученной области концентраций растворы 1 оказывают влияние на процесс очистки сточной воды. Добавка растворов 1 в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л ухудшает процесс очистки

сточной воды; в интервале $1 \cdot 10^{-14}$ - $1 \cdot 10^{-16}$ моль/л слабо, но положительно влияет на процесс, а в области $1 \cdot 10^{-13}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л интенсифицирует его (рис. 3). Максимальная интенсификация скорости очистки сточной воды во всем изученном временном интервале наблюдается при $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Ниже концентрации $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л происходит перемена знака биоэффекта, ингибирование процесса очистки сточной воды сменяется интенсификацией. Чтобы понять природу этого процесса следует совместно проанализировать концентрационные зависимости физико-химических свойств и биоэффектов растворов 1. Сопоставление концентрационных зависимостей ХПК и удельной электропроводности (χ) растворов (рис. 4) показало, что существенные изменения значений, начиная с $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и ниже, происходят в одних и тех же областях концентраций. Экстремумы на концентрационной зависимости удельной электропроводности сопровождаются экстремумами на зависимости ХПК. Максимальные значения удельной электропроводности $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л сопровождаются интенсификацией очистки сточной воды. Минимальные значения удельной электропроводности $1 \cdot 10^{-13}$, $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л соответствуют ухудшению очистки. В области $1 \cdot 10^{-17}$ - $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л концентрационные зависимости изменяются симбатно. Рис. 4 - Зависимости ХПК (1) сточной воды в присутствии 1 к 4 часу исследования и удельной электропроводности (2) водных растворов 1 от концентрации В работе [4] было сделано предположение, что в основе механизма гормезиса лежит различный способ самоорганизации растворов в разных концентрационных областях гуанибифоса. Появление зоны наибольшего отклика биосистемы в интервале $1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л связано с образованием в растворе наиболее структурированных наноассоциатов с экстремальными значениями размера и ζ -потенциала [4]. Вероятнее всего причиной, обуславливающей интенсификацию процесса очистки сточной воды при добавлении растворов 1 в области концентраций $1 \cdot 10^{-16}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, является образование и перестройка наноассоциатов. Таким образом, методами кондуктометрии и динамического светорассеяния изучены физико-химические свойства и самоорганизация водных растворов салициловой кислоты в широкой области концентраций $1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Показано, что нелинейный характер зависимости удельной электропроводности водных растворов низких концентраций связан с образованием и перестройкой наноассоциатов. Выявлена взаимосвязь между концентрационными зависимостями ХПК и физико-химическими свойствами растворов 1 в области низких концентраций: экстремальные значения ХПК и характеристик раствора обнаруживаются в одинаковых интервалах концентраций. Показано, что водные растворы 1 интенсифицируют процесс очистки сточной воды в низких концентрациях $1 \cdot 10^{-16}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Наиболее перспективными для очистки сточной воды во всем изученном временном интервале являются концентрации $1 \cdot 10^{-11}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Увеличение эффективности процесса очистки происходит на 70% относительно

контроля.