

水分子团簇结构的改变及其生物效应

张建平 赵林* 谭欣

(天津大学环境科学与工程学院 天津 300072)

摘要 概述了近 30 年来从水分子团簇结构的发现到水分子簇的稳定结构及相关理论计算的研究进展;总结了改变水分子团簇结构的四种方法,包括外加磁场、外加电场、激光辐射以及直接加热法,分别讨论了这四种方法的作用机理;最后简要介绍了改变水分子团簇结构所诱发的生物效应,并对该领域的研究前景作了展望。

关键词 水分子簇 结构改变 生物效应

Structural Change of Water Clusters and the Corresponding Biological Effects

Zhang Jianping, Zhao Lin*, Tan Xin

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The general study of water clusters within thirty years has been summarized from the finding of cluster structures to the calculations of the stabilized structures and related theories. Four methods in changing the structure of water clusters are outlined, including external electric field, external magnetic field, laser radiation and heating methods. The mechanism of these four methods are also explained in detail. Finally, the biological effects due to the structural change of water clusters and a perspective in this research field are also discussed.

Key words Water clusters, Structural change, Biological effects

近年来,水分子簇结构与功能的研究已成为当今科研前沿的热点之一,其深层研究可望为揭示物理化学、生命科学等领域的本质问题提供有利工具。早期的理论研究多针对于单个水分子结构及各类振动、转动及隧道光谱的计算,而在通常状况下,水是以分子簇的形式存在的。根据热力学的计算,如果水是以单个分子存在,水的熔点应为 -110°C ,沸点为 -85°C ;而实际上水的熔点为 0°C ,沸点 100°C 。根据物质的熔点、沸点随分子量增大而提高的性质,说明水在固、液态时并不是以单个分子存在,而是以水分子簇的形式存在。早在 1977 年, Dyke^[1]就利用红外光谱测试验证了理论预测的二元水结构。

随着光谱科学和微观测试技术的发展以及分子轨道理论的介入,使水分子簇结构的研究进入了量子时期,各种相关理论和计算方法相继出现(如从头计算法^[2,3]、蒙特卡罗模拟^[4]、密度函数理论 DFT^[5]、Car-Parrinello 分子动力学模拟 CPMD^[6]等),从而揭示了液态水分子簇存在的结构、稳定能量、力学机制等特点。基于蒙特卡罗模拟上的极化-解离多体经验势能函数(PD-PEF)^[7]在计算

张建平 26 岁,男,硕士生,现从事水的结构与功能的研究。 * 联系人, E-mail: zhaolin@tju.edu.cn

国家自然科学基金(20176035)和重大基础研究前期专项(2003CCA 04300)资助项目

2003-03-26 收稿, 2003-08-25 接受

$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2\sim 8$) 的小水分子簇的结构特征和分子尺度过程中, 将氢原子视为单一的裸露质子, 充分考虑到分子间及分子内部作用力, 适合于计算水分子簇的结构特征参数; 在六水分子簇稳定性的研究^[8,9]中, 应用从头计算法的独立分子模型通过平动矢量和欧拉角将簇中每个分子的位置和取向逐一标定, 总结出六水分子簇的五种结构形式, 并通过计算氢键强度及自由能的大小, 得出环状六水分子簇具有最稳定结构的结论。

各种理论计算和实验研究都证明: 在自然条件下, 水是以分子簇形式存在的, 而且水的微观结构具有重要的生物功能。Pouliquen 等^[10]在研究血清白蛋白和丙种球蛋白溶液时发现, 在不同温度下与蛋白质分子结合的水分子簇(结构水)的分子数目发生变化时, 蛋白质的物化性质也随之发生变化。因此, 许多科学家^[11~13]认为: 改变水分子簇的大小可以使水在生物体中的作用发生改变, 例如, 减少水分子簇中的分子个数, 可以增加水的生物膜透过率, 增强生物体的新陈代谢功能, 达到改善生物体机能的效果。

1 改变水分子团簇结构的方法

水的微观结构的形成和改变与水分子的运动有密切的关系, 液态水分子通过分子间的氢键形成团簇结构, 而氢键是靠质子转移呈线性方式联系, 即: $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$, 其中 $\text{X}-\text{H}$ 为质子给予体, Y 为质子受体。水分子簇就是由这样的氢键网络形成的。改变水分子的团簇结构, 就需要从水分子间的氢键入手, 通过外加能量, 改变水分子的运动状态, 影响氢键网络的重排机理, 就可以实现水分子团簇结构的改变。

1.1 外加磁场法

国内外有许多学者对磁场处理水的物理性质做过反复的对比试验, 发现磁场处理水的渗透压、表面张力、粘滞系数、pH、介电常数和电导率等均有不同程度的变化。磁场处理会破坏水中原来的团簇结构, 使较大的缔合水分子集团变小, 甚至产生单个的水分子, 从本质上来讲, 磁场处理使得水分子间的氢键遭到破坏^[14]。氢键是水分子间最强的作用力, 只有氢键受到破坏, 才会引起水内部结构大的变化。根据计算^[15], 当磁场强度为 100mT 时, 磁场对水做的功仅为 1.05×10^{-7} J/mol, 而氢键的键能为 16~25kJ/mol, 这种能量上的巨大差别也是可以解释的。不能机械地将存在于水中的氢键看作是象化学键那样固定不变的作用力, 氢键是一种分子间的力, 在液态的水中它处于一种不停地断开、结合的动态平衡中:



在这个动态平衡中, 一方面缔合的水分子集团中不断有一些氢键断开, 有一些水分子脱离这个缔合集团; 另一方面, 又有一些水分子结合上去, 在它们之间形成新的氢键。这个动态平衡所需要的能量, 是由水分子的热运动所提供的。美国化学家莫里森指出^[16]: “在室温下, 由分子热运动的碰撞, 就足以提供克服势垒所需的 25kJ/mol 的能量, 而磁场在这个过程中有利于平衡向右移动。”

王树春等^[17]将温度保持在 18.1℃, 在 189nm 处测量经过磁场处理的蒸馏水的吸光度 A , 处理 30min 后蒸馏水的吸光度 A 比磁处理前增加了 22.2%。还有试验表明^[18], 经过磁场处理的水, 其渗透压明显上升。张敬贵等^[18]的实验中所用的自来水渗透压为 95.75mmH₂O, 而经磁场处理后渗透压升至为 106.94mmH₂O, 升高了 11.19mmH₂O。如果水的结构没有变化, 较大的水分子簇没有断裂成较小的分子簇或单个水分子, 水的渗透压不会有如此明显的变化。

1.2 外加电场法

同磁场处理一样, 电场对水的结构也会产生一定的影响。因为水是一种极性分子, 分子间氢键形成的主要原因就是水分子间存在的电偶极相互作用, 外加电场可以改变水分子簇的动态氢键网

络体系,破坏水分子间氢键,从而达到改变水分子簇结构的目的^[19,20]。利用某些物理、化学的测试方法(如紫外透光率),可以测量经过电场处理前后水的物化性质的变化,通过宏观上水的性质的变化,推测出水分子簇在微观结构上的变化。

陈家森等^[21]选用蒸馏水为研究对象,以重蒸水作为 100% 的透光率基准,外加电场强度为 $2.0 \times 10^6 \text{ V/m}$,测得在经电场处理 3m in、6m in 和 9m in 后,水的紫外透光率,如表 1 所示。

表 1 波长为 194nm 和 210nm 处水的透光率
Tab 1 Light transmittance at wavelength of 194nm and 210nm

紫外光波长/nm	蒸馏水透光率/%	不同时间电场处理蒸馏水的透光率/%		
		3m in	6m in	9m in
194	72.52 ± 0.3	34.6 ± 0.1	20.0 ± 0.1	10.7 ± 0.1
210	93.6 ± 0.1	49.8 ± 0.1	27.9 ± 0.1	12.9 ± 0.1

由表 1 可以看出,经过电场处理后,蒸馏水透光率明显减小,且随着时间的延长,透光率一直保持减小的趋势。透光率减小(即吸光度 A 增大),说明水分子团簇结构变小。这是因为电场作为一种外界供能方式,使具有极性的水分子获得附加电能后,改变了原有的运动方式,而且在电场作用下,分子极性取向逐渐与电场方向一致,这足以破坏水分子间的氢键作用力,达到使水分子簇变小的目的。研究还表明^[21],蒸馏水在经过电场处理后,蒸发速率明显加快,这也证明处理后的水分子团簇变小,氢键作用减弱,使得水分子容易从液体中逸出。

常普雨等^[22]模拟电场处理的外部条件,对比有电场和无电场下水的近区拉曼光谱变化(见图 1),在电场调制下,近区拉曼光谱变化的主要特征是 O—O 键 170cm^{-1} 伸缩频带变化。没有电场时, 170cm^{-1} 谱带宽度约为 60cm^{-1} ;加电场 $E = 10^5 \text{ V/m}$ 后,光谱强度减弱。根据分子光谱学理论以及 Walranfen^[23-25] 给出的水分子缔合的光谱数据,拉曼光谱强度正比于同类分子的数目,波数大所对应的能量也大。对于 O—O 键伸缩振动,波数增加对应的只是两个氧原子之间距离的减小,斥力增加,因而能量增加。光谱变化表明加电场后分子间距离增加,水分子在 O—H 键方向的缔合程度减小,水分子簇体积减小。

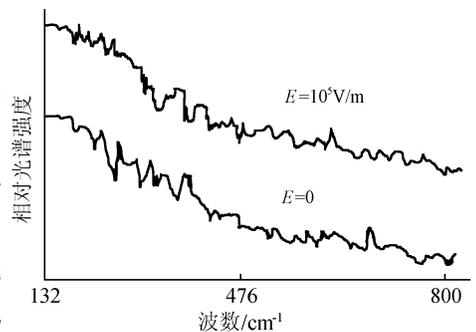


图 1 去离子水的拉曼光谱

Fig 1 Raman spectra of deionized water

1.3 激光辐射法

激光一方面和普通光一样既是一种电磁波,又是一种光子流;另一方面它又与普通光源不同,激光具有高单色性、高亮度及高相干性等特点。当一定波长的激光作用于水时,可以改变水分子簇的微观结构,使水的物理化学性质发生变化。水分子的 O—H 键的伸缩振动和两个 O—H 键之间的变形剪式振动及氢键振动频率都在中红外区 ($2.5 \sim 25 \mu\text{m}$) 附近,根据振频相近快速传能的原理,可以选择频率相近的激光作为辐射光源,以达到改变水分子簇结构的目的。

高正虹等^[26]采用波长 $10.6 \mu\text{m}$ 的 CO_2 激光作为辐射光源,垂直照射到水体表面,实验测得经过激光照射的蒸馏水,温度从 290K 上升到 306K;电导率由开始的 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 增加到 $3.02 \times 10^{-4} \text{ S/m}$,增幅达到 51%。而用普通热源加热到 306K 的蒸馏水的电导率为 $2.36 \times 10^{-4} \text{ S/m}$,增幅仅为 18%。

在一定温度、压力条件下,水的电导率受离子浓度和离子电迁移率的影响。水分子中两个 O—H 键之间的变形剪式振动频率为 1595cm^{-1} , 对应波长为 $6.1\mu\text{m}$ 。用波长 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光照射, 可以使水产生一定程度的共振吸收, 使两个 O—H 键之间的变形剪式振动增强, 同时因为激光具有电离辐射效应, 能够干扰水分子簇的氢键网络重排, 导致水分子间的氢键受到破坏并产生一定量的 H^+ 和 OH^- ; 而氢键的削弱和离子浓度的增加, 可以引起电迁移率的增加, 从而使水的电导率显著增加。

由此可以看出, 激光使水产生的共振吸收和电离辐射效应, 影响了水分子的微观运动状态, 破坏了水分子间的氢键, 改变了水分子簇的微观结构。

1.4 直接加热法

在一定温度条件下, 水分子团簇处于动态平衡中。当温度升高时, 水分子的动能迅速增加, 在平衡位置处的振幅增大, 会破坏水分子间的部分氢键, 例如, 冰熔化时约有 15% 的氢键断裂^[27]; 当温度升高到 72 时, 断裂的氢键达到 61%^[28]。由于水分子缔合情况影响其红外吸收光谱^[29], 当形成大的分子簇时, 分子的伸展振动频率往低波数侧移动, 且吸收谱带强度增大, 谱带变宽, 而变形振动频率却向高波数侧移动; 反之, 当水的络合物解体时, 红外吸收谱带就会向相反的方向移动。因此, 可根据红外谱图的变化推断水分子团簇结构的变化。

Luzar^[30]系统地研究了温度对水分子间氢键的影响, 采用计算机模拟, 给出了不同温度下分子簇中水分子的个数分布(图 2), 由图 2 可知, 随着温度的升高, 水中大分子团簇所占比例逐渐下降, 分子间部分氢键断裂, 总体水分子簇体积减小。

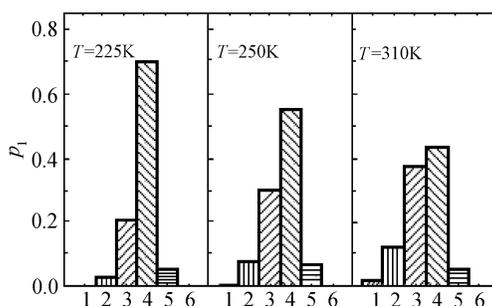


图 2 不同温度下水分子簇中分子个数分布^[30]

Fig 2 Distribution of molecules in water clusters at different temperatures^[30]

2 改变水分子团簇结构诱发的生物效应

水分子团簇变小, 水的溶解力、渗透力、代谢力、扩散力、乳化力均有所增强, 从而具有一定的“活化”作用, 在一定程度上可以增强生物体的新陈代谢、血脂代谢、酶活性以及免疫功能, 因此, 这样的水也被称为活化水^[31]。活化水因其水分子团簇结构变小, 溶解氧的能力增加, 并可以产生一定量的超氧阴离子自由基, 在生命体内适量的超氧阴离子自由基具有增强代谢贮能、转化排废的作用。小分子团簇的水进入细胞内, 可促进细胞的新陈代谢, 增强细胞活力; 又因其粘度低, 大大方便了营养物质的分配和废物的排泄。

通过对大鼠动脉粥样硬化的实验研究发现^[11], 当这种活化水进入大鼠的血液循环系统后, 本身就可以起到降低血液粘度的作用^[32]; 又因活化水对氧的溶解能力增强, 可使血液中水的含氧量增高, 激发红细胞膜及血管平滑肌细胞膜 ATP 酶的活性, 增强血管壁的弹性和红细胞的形变能力, 从而产生增强血液流变特性的作用。由于活化水的渗透压高于普通水, 有利于物质通过生物半透膜^[12], 使离子转运通道畅通, 促进细胞内 Na^+ 、 Ca^{2+} 外流, 这可以使高胆固醇血症患者体细胞内 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度过高的现象得以缓解。Rotzinger^[33]发现, 六水分子簇可与 V^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子形成六水合物, 金属离子被包埋在六个水分子中央, 并通过热力学计算, 证明了这种结构的稳定性。这种六水合物可以较好地通过水溶性膜, 具有一定的运载功能。

水在参与生物体物质能量循环过程中, 对生物体功能的影响不仅在于量, 而且在于质, 更在于

分子结构和运动状态,而后者尤为重要。因为在各种生化反应中,水是以分子簇的形式存在并参与反应,水的微观结构和运动状态影响了生物大分子的物化性质及生物活性。

Davey 等^[34]的研究发现,在核小体内部,蛋白质与 DNA 之间通过与水分子的氢键作用形成氢桥,维持蛋白质-DNA 的空间构型,其中水的结构可以帮助解释与蛋白质相连的 DNA 三维构象的转变方式。

细菌视紫红质(bacteriorhodopsin,简称 bR)是嗜盐菌体内的一种蛋白质,它能将光能转变成质子梯度,用于促进 ATP 的合成。在 bR 内部有 8 个排列有序的水分子充当氨基酸之间的质子传递链,同时也起到维持 bR 基态结构稳定性的作用^[35]。

热容量是表征生物大分子活性的一项重要指标,其大小反映了生物体对体内温度环境的适应程度。生物大分子内部结合水的团簇结构不同,其热容量也有很大差别^[36]。笔者^[37]采用 DSC 方法对以不同结构水和十二烷基硫酸钠溶液水合溶菌酶样本对蛋白质热变性前新峰形成机制进行了探讨,结果表明:蛋白质的这种热变性前新峰的存在是由于维持其三级结构的疏水相互作用力所造成,新峰出现的峰温及其焓变与水的结构改变及由此而造成的蛋白质中结合水含量和结构功能的变化有着直接的关系。在进一步的实验^[38]中发现,水的六环结构具有最稳定的结构能^[39],可以在溶菌酶分子周围形成六角笼形氢键网络,使其三维结构更加稳定,热变性温度提高 8.47K。

Finney 等^[40]对球形蛋白质中水的结构和动力学进行了研究,认为水不仅起到所谓的疏水作用的被动角色,它还对蛋白质的折叠和缠绕起到提供自由能及形成氢键、参与蛋白质三级结构形成的作用。另外,他们还总结了用不同技术测得的溶菌酶和血红蛋白的结合水量,结果发现不同蛋白质中的结合水量是不同的,由此认为可以通过生物组织中结合水的研究来估计组织结构及生物特性。

3 结束语

通过破坏水分子间的氢键可以实现水分子团簇结构的改变。水分子团簇结构变小后,作用于生物体,能产生多种生物效应,在很多方面能够改善生物体的生理机能。关于水分子团簇结构与功能的研究是一个涉及多门学科的交叉课题,具有极高的学术价值和广泛的应用前景。到目前为止,这方面的研究虽然取得了一定的成绩,但针对改变水分子团簇结构所诱发的生物功效及其产生机理,还需要更进一步的理论和实验研究。

参 考 文 献

- [1] R Dyke J. Chem. Phys., 1977, 66(2): 492~ 497.
- [2] S Kryachko Chem. Phys Lett, 1999, 314: 353~ 363
- [3] S Kryachko J. Mol Stru., 1997, 416: 43~ 61.
- [4] K Suzuki Atmospheric Research, 1998, 46: 371~ 382
- [5] A Estrin, L Paglieri, G Corongiu J. Phys. Chem., 1996, 100: 8701~ 8711.
- [6] L Geissler, C Dellago, D Chandler et al Chem. Phys Lett, 2000, 321: 225~ 230
- [7] S Erkoc, H Kokten, Z Guvenc Eur Phys J. D, 2001, 13(3): 361~ 365
- [8] S Yoshioki J. Mol Grap & Mode, 2003, 21: 487~ 498
- [9] S Xantheas Chem. Phys., 2000, 258: 225~ 231.
- [10] D Pouliquen, Y Gallois Biochimie, 2001, 83: 891~ 898
- [11] 赵大源 中国医学物理杂志, 1993, 10(1): 30~ 33
- [12] 祝之明 中华心血管病杂志, 1989, 17(4): 216~ 220
- [13] D Dufilho. J. Card Pharm., 1986, 8(supp18): 130~ 138
- [14] 陈昭威 物理, 1992, 21(2): 109~ 112
- [15] [苏]克拉辛著 毛钜凡译 磁化水 北京: 计量出版社, 1982: 78~ 82

- [16] [美]莫里森, 博伊德 著 复旦大学化学系 译 有机化学 北京: 科学出版社, 1982: 326~ 327.
- [17] 王树春, 韩中凡, 姚凤英 中华物理医学杂志, 1988, 10(1): 27~ 29.
- [18] 张敬贵, 徐风仪 中华物理医学杂志, 1988, 11(3): 182
- [19] 李光林, 杨亚玲 激光生物学报, 1999, 8(1): 48~ 50
- [20] V Shevkunov, A V egiri J. Mol Stru (Theochem.), 2002, 593: 19~ 32
- [21] 陈家森, 叶士球, 陈树德 等 物理, 1995, 24(7): 424~ 428
- [22] 常普雨, 南引明, 韩月盛 陕西师范大学学报(自然科学版), 1998, 26(2): 48~ 50
- [23] E W alranfen J. Chem. Phys , 1964, 44: 3249~ 3256
- [24] E W alranfen J. Chem. Phys , 1974, 50: 2646~ 2652
- [25] E W alranfen J. Chem. Phys , 1986, 85(12): 6970~ 6976
- [26] 高正虹, 刘 蓓, 吴 芹 等 应用激光, 2001, 21(4): 250~ 253
- [27] 周公度 大学化学, 2002, 17(1): 54~ 63
- [28] 胡之德, 关祖京 分析化学中的溶剂萃取 北京: 科学出版社, 1994: 9~ 10
- [29] 周公度 结构和物性之化学原理的应用 第二版, 北京: 高等教育出版社, 2000: 53~ 58
- [30] A L uzar J. Chem. Phys , 2000, 258: 267~ 276
- [31] 郭润霞, 王汉章, 李文华 环境与健康杂志, 2000, 17(1): 25~ 28
- [32] 庞小峰, 张安英 原子与分子物理学报, 2001, 18(4): 421~ 425
- [33] P Rotzinger J. Am. Chem. Soc , 1996, 118: 6760~ 6766
- [34] A Davey, F Sargent, K L uger et al J. Mol Bio , 2002, 319: 1097~ 1113
- [35] H Belrhali, P Nollert, A Royant et al Structure, 1999, 7(8): 909~ 917.
- [36] L Privalov. Biological Microcalorimetry. London: Academic Press, 1980: 413~ 414
- [37] 赵 林 生物物理学报, 1999, 15(4): 627~ 630
- [38] 赵 林, 谭 欣 天津大学学报, 2000, 33(1): 14~ 16
- [39] K L iu, G B row n, J Saykally. Nature, 1996, 381: 501~ 503
- [40] L Finney, J Goodfellow, L Poole. Structural Molecular Biology. New York: Plenum Press, 1982: 387~ 389.

(上接第 289 页)

- [19] C T Zhang J. Theor Biol , 1997 187: 297~ 306
- [20] P Grassberger Physica A, 1986, 140, 319~ 325.
- [21] 罗辽复, 蔡 禄 内蒙古大学学报(自然科学版), 1996, 27(6): 781~ 789
- [22] A A rneodo, E Bacry, P V Graves et al Phys Rev. Lett , 1995, 74(16): 3293~ 3296
- [23] A A rneodo, Y d'Aubenton-Carafa, E Bacry et al Physica A, 1998, 249: 439~ 448
- [24] A A rneodo, B A udit, E Bacry et al Physica A, 1998, 254: 24~ 45
- [25] J F M uzy, E Bacry, A A rneodo. Phys Rev. E, 1993, 47: 875~ 884
- [26] J F M uzy, E Bacry, A A rneodo. Phys Rev. Lett , 1991, 67: 3515~ 3518
- [27] L J Bao, J Y Mo, Z Y Tang Anal Chem. , 1997, 69(15): 3053~ 3057.
- [28] 陈晓燕, 莫金垣 计算机与应用化学, 2002, 19: 112~ 115.
- [29] X P Zheng, J Y Mo, T Y Xie Talanta, 1999, 48: 425~ 436
- [30] 闻 芳, 卢 欣, 孙之荣 等 生物物理学报, 1999, 15: 536~ 542
- [31] 陈晓燕, 鲍伦军, 莫金垣 等 化学学报, 2003, 61(2): 273~ 278
- [32] X Y Chen, L J Bao, J Y Mo et al Chin. Chem. Lett , 2003, 14(5): 503~ 504
- [33] 卢 欣, 孙之荣, 陈惠民 等 Phys Rev. E, 1998, 58: 3578~ 3584
- [34] 卢 欣, 陈惠民, 李行达 清华大学学报(自然科学版), 1999, 39(7): 98~ 102
- [35] W E Leland, M S Taqqu, W W illinger IEEE/ACM Trans On Networking, 1994, 2: 1~ 15
- [36] H A David, H T David Statistics: An Appraisal Ames, Iowa: The DM State University Press, 1984: 55~ 74
- [37] M S Taqqu, V Teverovsky. Fractals, 1995, 3(4): 785~ 798
- [38] G W Wornell, A V Oppenheim. IEEE Trans on Signal Processing, 1992, 40(3): 611~ 613