

doi: 10.13241/j.cnki.pmb.2018.09.040

· 专论与综述 ·

排斥区研究综述*

周一¹ 温兴² 何娴¹ 任全胜^{1Δ} 余道衡¹

(1 北京大学信息科学技术学院 北京 100871; 2 南方科技大学生物系 广东 深圳 518055)

摘要:排斥区是指溶质分子在亲水界面附近被排斥而形成的一个几百微米区域,与普通的自由水相比,更加有序化,具有很多独特的理化特性,被认为是一种液晶态,即水的液态、固态、气态之外第四态。在生物学领域,如血管内皮细胞、植物根和肌肉等膜的亲水界面,也发现了排斥区。由于细胞膜的磷脂双分子层等亲水界面在生物体中广泛存在,生物体内细胞膜附近的区域很可能也是有序化的水,因此研究排斥区的各种物化性质对于理解和探索生命科学的本质具有重大意义,本身具有十分广阔的应用前景。在本文中,我们主要对排斥区的发现和发展历程进行综述,并从理化性质、结构特点和成因、受到光和电磁照射的影响以及在生物和医学领域的应用这几个方面做了详细描述和讨论,并对排斥区的特性进行了总结,对其研究的必要性进行了阐述,展望了它在生命科学研究中的应用前景。

关键词:排斥区;亲水界面;能量

中图分类号:O647.11 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-6273(2018)09-1785-05

A Review of Exclusion Zone Research*

ZHOU Yi¹, WEN Xing², HE Xian¹, REN Quan-sheng^{1Δ}, YU Dao-heng¹

(1 School of EECS Peking University, Beijing, 100871, China;

2 Department of biology, Southern University of science and technology, Shenzhen, Guangdong, 518055, China)

ABSTRACT: Colloidal and molecular solutes in suspension are excluded from the vicinity of various hydrophilic surfaces, leaving an exclusion zone (EZ) of hundreds of micrometers. Compared to bulk water, this interfacial area is more ordered and its physical properties are more different. The water of the EZ, also named the fourth phase water, has been proposed to be in a liquid crystal state, beyond solid, liquid, and vapor. Such exclusion zones were observed in the vicinity of many types of hydrophilic surface including vascular endothelial cells, plant roots as well as muscles. Since the phospholipid bilayer and other hydrophilic interfaces are widely present in the organism, the region near the cell membranes is likely to be ordered water. Therefore, it is of great significance to study the physical and chemical properties of the exclusion zone to understand and explore the essence of life sciences. In this paper, we give a general review of the discoveries and developments of the exclusion zone, and describe it from various aspects such as the physical and chemical properties, structural characteristics and causes, the impacts of light and electromagnetic radiation, and biological applications. At the end of this review, the characteristics of the exclusion zone are summarized, and the necessity of its research is expounded. Also, its applications in life science are prospected.

Key words: Exclusion Zone; Hydrophilic surfaces; Energy

Chinese Library Classification(CLC): O647.11 **Document code:** A

Article ID: 1673-6273(2018)09-1785-05

前言

众所周知,水在生命过程中起着举足轻重的作用,成年人体内水分约占体重的 70%。水参与生命的运动,平衡体温,细胞运输代谢以及维持有氧呼吸等,在蛋白、核酸、生物膜结构的形成、稳定以及功能的实现中发挥着重要作用。然而人们对水分子如何具体发挥生物功能却知之甚少。已有的研究表明,材料表面会对其附近的水分子产生影响^[1]。Henniker 发表在 Na-

ture 的研究中,确认了不同的界面对水具有长距离的影响^[2],并指出液体中材料界面附近区域和远离区域物理化学性质都存在明显差异。同时,界面附近区域的结构具有独特性,这种独特的结构能够延伸至几百微米的距离^[3]。Green 等通过将生物组织和凝胶放在微球悬浮液中,发现界面对水的长距离效应或许可以用来解释“不流动水层”这一生物现象^[4]。所谓“不流动水层”通常指的是生物组织表面一个扩散非常缓慢的区域,该区域中液体不是静止的,扩散是其唯一的运输机制。

* 基金项目:国家自然科学基金项目(61471010);敦和基金会项目

作者简介:周一(1993-),硕士研究生,主要研究方向:磁场对水的排斥区影响, E-mail: 18810335393@163.com

Δ 通讯作者:任全胜,副教授,主要研究方向:量子生物, E-mail: qsren@pku.edu.cn

(收稿日期:2017-07-03 接受日期:2017-07-31)

后期研究测试了一系列的亲水材料界面,发现包括微球在内的各种溶质小分子都会被排斥,并将形成的区域称之为排斥区^[56]。普通的凝胶和亲水聚合物都能产生排斥区。许多天然的生物表面,包括血管内皮细胞、植物根和肌肉的表面,也发现了排斥区的存在。通过各种理化方法证明了排斥区的水相更加的稳定和有序^[7]。这种有序化性质明显不同于常见的固态、气态和液态水,而是有着晶体一样的结构,因此也被称为水的第四态。水的结构化在细胞功能中起到了关键作用,为理解生命过程建立了一个革命性的框架^[8]。

目前国际上针对排斥区的研究主要集中在:探索排斥区的各项理化性质和形成原因^[9];研究排斥区折射率变化和其中的各种离子浓度变化^[10];排斥区在现代医学方面应用的研究^[11];基于量子电动力学,对排斥区成因和应用进行理论性的推导和证明;水在生命过程中的作用,包括自旋磁矩和外在磁场对排斥区的影响和排斥区性质的生物学应用^[12]。

排斥区的研究方向主要包括以下几个部分:1. 排斥区物理化学性质的探索研究;2. 排斥区结构和成因的研究;3. 光辐射、自旋磁矩和外在磁场对排斥区生长的影响;4. 排斥区在生物和医学领域的应用。本文将対如上方面给以系统的介绍。

1 排斥区物理化学性质

表面科学是发生在两种相界面(包括固液界面、固气界面、固真空接口和液气界面)的物理和化学现象研究。它包括表面化学和表面物理等领域。排斥区作为发生在固液界面的一种新现象,其理化性质都有待于探索。总体来说,排斥区的形成包含亲水界面和溶液两个部分,因此,影响排斥区形成的因素包括了亲水界面的材料种类、表面的光滑程度、溶液的种类、溶质分子的大小等,对于排斥区的物理化学特性,包括 pH 值、电性、分子结构都是重点的研究方向。

1.1 材料对排斥区建立的影响

有研究通过凝胶试验发现只有亲水材料表面才能建立排斥区。将小块的凝胶样品放置在两个玻片间,凝胶周围注入微球悬浮液,然后将玻片放置于显微镜下。观察发现,悬浮液接触到凝胶时,其中的微球开始远离凝胶表面,形成一个无微球的区域。这个区域会随着时间逐渐增长,在 5 min 后达到相对平衡的状态,最终形成一个一百多微米的排斥区。另一个研究中,在凝胶表面上打一个直径 1 mm 作用的孔,将微球悬浮液注入孔里。通过显微镜观察发现,微球会远离孔的内壁,在几分钟之内形成一个稳定的排斥区^[9]。

除了凝胶之外,亲水材料玻璃纸、纤维素等也被用于排斥区建立的研究中^[13]。排斥区的宽度也会随着亲水材料的不同而改变,其中比较有效的亲水材料是 Nafion 膜。Nafion 膜作为一种带电聚合物,它的聚四氟乙烯骨架上带有很多磺酸基团,使得它可以非常有效的产生排斥区,其表面排斥区的宽度能达到 500 μm 以上,因此常被用于观察和研究排斥区性质^[14,15]。将 Nafion 膜夹在玻片间,周围填充微球悬浮液,然后放置在显微镜下观察。微球以 2 $\mu\text{m/s}$ 的速度迅速远离 Nafion 表面,在 10 min 左右形成一个 600 μm 左右的稳定排斥区。此后排斥区的增长速度减缓,通常一天后宽度能增长到 1 mm^[5]。

Xavier A. Figueroa 等人对不连续的 Nafion 界面产生的排

斥区做了细致的观察和研究^[16]。结果发现当 Nafion 膜彼此间距小于 100 μm 时,排斥区会合并。如果间距大于 100 μm ,则会形成不连续的排斥区。这一研究结果,或许可以用来解释某些蛋白质在细胞表面的染色。如果蛋白质也可以产生排斥区,那么生物中的“不流动层”应该是一种各个蛋白质产生的排斥区出现了结合的结果。所谓的“不流动层”(unstirred layers, USL),是靠近膜的静态流体区域,其中的对流和密度梯度不会引起显著的混合^[17,18]。USL 存在于各种生理过程中,比如溶质的运输,细胞膜附近的化学反应。一般认为,USL 不是静止的,而是一个缓慢流动并且平行于界面的区域,其中溶质通过扩散发生。

除了亲水材料,排斥区建立过程中的微球尺寸也是一个重要的影响因素。研究发现,排斥区的宽度与微球尺寸一定程度上存在线性关系,即微球的直径越小,排斥区越窄。显然,微球表面曲率影响到了排斥区的尺寸,直径越小的微球,其表面曲率越大,受到亲水界面的排斥力越小,排斥区的宽度也就越小^[19]。

1.2 溶液对排斥区的影响

研究初期,微球悬浮液通常是水溶液。F. A. Blyakhman 等研究发现乙醇和水的不同配比会对 EZ 的尺寸产生影响。亲水界面采用 Nafion 管,直径 1 μm 的微球,不同浓度的乙醇溶液与微球悬浮液按照 1000:1 的比例混合后注入到 Nafion 管中,观察排斥区的尺寸。研究发现,乙醇浓度最高的混合物产生的排斥区尺寸最小,且排斥区的建立速度最慢。但 10%乙醇与悬浮液的混合溶液排斥区最大,这可能与排斥区的电性和其中的水分子的“蜂窝状”结构有关^[20]。

除了乙醇溶液, Pollack 等人通过加入缓冲液调节 pH 研究对排斥区大小的影响。研究发现,相比于中性 pH,当 pH 为 2 或者 12 的时候,排斥区的宽度扩大了 5 倍左右。因此,可以确定排斥区的大小受到溶液本身 pH 的影响,在酸性和碱性环境中,更有利于排斥区的建立和观察。调节 pH 值也可以使排斥区变得更加稳定。同时物理的剪切导致 Nafion 膜的平整性受到影响,进而会影响到排斥区的建立和稳定^[21]。

1.3 排斥区的光学特性

俄罗斯研究发现,水溶液中的排斥区折射率比水要高出 10%左右。更高的折射系数意味着更高的密度,这说明排斥区水比水密度更高^[22]。整个折射系数变化的区域围绕在 Nafion 膜半径 50 μm 的范围内。通过水和甘油混合物的研究证明了 Nafion 膜只会对水分子产生作用,表现为水分子被吸引在 Nafion 表面的非均匀静电场中。研究还发现, Nafion 表面附近的水存在着解离反应: $\text{R-HSO}_3 \rightleftharpoons \text{R-HSO}_2 + \text{H}^+$, 最后氢离子进入水溶液中,解离的效果取决于液体 pH 的大小^[23]。

研究进一步发现 HSO_3^- 阴离子的浓度在距离 Nafion 膜 150 μm 的距离发生了突变,恰好是排斥区的宽度。由于 HSO_3^- 阴离子可以轻松测量,因此可以作为验证排斥区宽度的重要指标。通过对折射率的进一步测量,发现排斥区的折射率比干燥 Nafion 膜的折射率要高,因此排除了 Nafion 膜影响排斥区折射率这一因素。同时,排斥区的水出现双折射现象^[24,25]。

1.4 排斥区的其他物化特性

当 Nafion 管水平浸入水中时,在管壁上打一个小孔,发现水通过小孔连续的流入管内,由此说明排斥区水本身具有普通水不具备的机械能^[26],导致在水平方向上出现了水从非排斥区

向排斥区持续流动的现象。将直径 3 mm, 长度 7 cm 的 Nafion 管浸入去离子水和微球悬浮液的混合溶液中, Nafion 管壁上打一个小孔, 研究发现, 水流入管内的速度与管内形成的排斥区尺寸成正比, 随时间而减小, 但会持续流下去。由于排斥区本身带负电, 质子进入管内会结合水分子, 产生水合氢离子, 即带正电的水, 抵消了排斥区中的负电荷, 减少管内排斥区的尺寸, 导致流速下降。水合氢离子在管内施加压力, 驱动水的流动, 该现象与植物中水的运输机制相似。树干类似亲水管道 Nafion 管, 水从根部运到树木的顶部, 运输的高度甚至达到 100 m。这种驱动力可能就是由水合氢离子产生的。

有关排斥区的研究中, 微球悬浮液的沉积和聚集现象也引起了人们的注意。在普通的胶体悬浮液中, 胶体颗粒一般是均匀的沉积。但如果在装有微球悬浮液的容器底部放置一枚金属硬币, 微球会恰好沉淀在金属物上。如果移动金属硬币, 微球会跟随, 继续沉积在金属物上。换成木材和玻璃也有类似的效果。这种现象是由于各种材料产生的红外能量吸引了微球, 导致了不寻常的沉降模式。上述机制可能有助于解释太阳光对健康的影响和石头治疗产生的红外能量^[27]。

2 排斥区的结构研究

排斥区形成的确切原因和机制还不明确。有学者认为排斥区的形成与扩散机制有关, 属于不可逆过程^[28]。通过测量不同时间点 Nafion 膜形成的排斥区的宽度, 数学拟合得到排斥区的宽度和时间的动力学方程如下:

$$d_{\text{E}}(t) = At^b$$

其中 d 是排斥区的宽度, A 是系数, t 是时间, b 大约为 0.6, 与自由扩散的幂指数 0.5 非常接近。但是自由扩散是从浓度高的一侧转运到浓度低的一侧, 并不需要消耗能量而且自由扩散的速度比排斥区的形成要缓慢。有研究利用光镊系统, 发现排斥区内存在力场。在距离膜表面 50 μm 范围内力场与距离存在明显的函数关系。因此, 排斥区的形成很可能是包含自由扩散和受到温度影响的布朗运动的综合过程。

水分子由一个氧原子和两个氢原子构成, 呈电中性。气态水的结构通常包含单水分子、双水分子和三水分子。固态水结构一般是水分子通过氢键与另外四个水分子结合, 具有完整的正四面体结构。液态水的结构较为复杂, 目前广泛接受的是 " 闪动簇团 " 模型^[29,30], 该模型把液态水看成以氢键结合的水分子的闪动簇团, 这些簇团的尺寸较小, 且处于不断转化成 " 闪动 " 的状态, 因而整个液体是均匀的, 稳定流动的。液态水的结构既包含有水分子的缔合体 (簇团), 又包含着水分子的微粒, 此二者在液态温度 0~100 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下共居共存, 且处于连续的转化 " 闪动 " 中。

相比于普通的液态水, 已经证明排斥区的水要更加有序化, 带负电, 其电导率比液态水要高两个数量级。但排斥区水明显区别于气态和固态水, 处于液态和固态之间, 类似于液晶态。Pollack 等人认为排斥区水的结构是蜂窝状的平面结构堆叠而成。每个平面上 H 原子和 O 原子的比例是 3:2, 即分子式为 H_3O_2 , 由于 O 原子电荷为 -2, H 原子电荷为 +1, 因此整体净电荷为 -1, 这也解释了排斥区水带负电的原因^[8]。

3 光照和磁场对排斥区的影响

不同物质对光的吸收方式是不同的, 在研究光照对排斥区影响的研究中, 主要包括两个方面: 1. 排斥区对光的吸收方式; 2. 光照影响排斥区的生长。

3.1 排斥区对光的吸收方式

研究表明, 排斥区水对光的吸收能力与排斥区之外的自由水有明显的不同。将一片 Nafion 膜贴在比色皿内壁, 然后将比色皿注满水。入射光穿过比色杯之前和之后的垂直取向的狭缝, 宽度为 500 μm 左右, Nafion 膜表面平行于光轴。移动比色皿, 研究光穿过不同区域的吸收情况, 对比排斥区外和排斥区内的差异性。结果发现, 在排斥区之外, 频谱是平坦的, 即吸收的可见光和近可见光的波长同空白的水样品没有差异。在排斥区之内, 出现了一个很强的吸收峰, 波长大约为 270 nm, 光束穿过的区域离 Nafion 表面越近, 270 nm 的吸收峰逐渐增长^[9]。

3.2 光照影响排斥区的生长

排斥区一个显著的特征是带负电。微电极放置在排斥区中, 最大的电位差能达到 100~200 mV。维持排斥区电位差和令排斥区生长的能量来源成为一个重要的问题。最初认为界面处的表面能提供能量。但是表面能的影响距离仅仅能作用到几层排斥区, 本身不具有长距离的作用。随后, 郑建明等人提出光可以促进排斥区的生长的观点, 包括可见光、紫外光和红外光, 尤其以红外光的作用最为明显, 辐射的电磁能提供了排斥区生长和维持电位差的能量来源^[31]。

Nafion 膜被固定在特制的容器中, 周围注入微球悬浮液。建立排斥区后, 用不同波长的光照射实验容器。由于 LED 可以发出特定波长的光, 范围包括紫外光、可见光以及红外光, 因此采用 LED 作为光源。将 LED 光源通过针孔, 既可以汇聚光源, 也能减弱光强, 避免引起排斥区温度变化, 引入干扰因素。每次用一种 LED 光源照射排斥区, 观察排斥区生长情况。为了避免环境因素的干扰, 在暗室中进行, 显微镜的光源只会在观察排斥区时候打开, 其余时间均关闭^[31]。

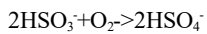
研究发现, 关掉显微镜灯后, 排斥区尺寸只有平时一半左右大小。打开显微镜灯, 几分钟后排斥区恢复到原来的尺寸。LED 光照 5 min 后, 排斥区出现了明显的扩张, 紫外光的作用最弱, 红外光的作用最强, 尤其是光波长为 3000 nm 左右。研究还发现, 照射时间越长, 排斥区的扩张越明显。光强相同而照射时间更长的时候, 可以令排斥区扩张到原来的 5 倍以上。如果关掉光源, 排斥区可以再几十分钟内回到原来的尺寸。

为了进一步研究红外辐射对排斥区生长的作用, 将已经产生排斥区的特制容器放在能够隔绝红外辐射的杜瓦瓶中。15 min 后, 排斥区的尺寸下降到之前的一半, 将容器从杜瓦瓶中取出之后, 排斥区在几分钟内恢复原来大小。研究证明了红外辐射与排斥区的尺寸存在正相关。

对于光照有助于排斥区水的有序化和维持负电荷这种现象。学者认为, 虽然红外光的能量低于水的解离能, 无法直接导致水的解离发生, 但是由于正常环境中也会发生水的解离, 因此光照的辐射能可能更有助于增加自然的解离, 甚至可能是引发了水分子的共振效应, 从而激发了整个排斥区系统的振动能量。

由于光照对排斥区具有明显的作用, 且不同波段的影响程

度不同,据此有研究采用特定波长的激光照射排斥区,并观察由此产生的物理化学现象^[25]。采用波长 $\lambda = 1264 \text{ nm}$ 的激光照射排斥区。激发溶解氧从三线态到激发单态,经过长时间的照射,在可见光和近紫外光范围内,引起化学发光自振,持续数小时。在溶液中存在化学反应:



由于 Nafion 附近 HSO_3^- 积累,通过与溶解氧分子的相互作用,导致排斥区中 O_2 含量的降低。相比于等体积的排斥区之外的水,排斥区内的化学发光强度只有一半大小。分析数据显示排斥区的化学发光频谱也要比普通水的频谱更窄。

3.3 自旋磁矩和外在磁场对水排斥区的影响

近来电磁和量子生物学的研究表明,磁场是生物最重要的生态条件之一。磁性是物质的一种基本属性,组成宏观物体的基本粒子具有磁矩,与电子和原子核的自旋密切相关。磁场对生物有着各种各样的影响。比如电子和核自旋在生物的神活动等关键生命过程中起着关键作用,磁场对细胞、器官以及生长的生物效应显著。作为国际上最早研究磁场,尤其是动态磁场对水排斥区影响的团队,作者所在的北京大学任全胜研究组重点研究自旋磁矩和外在磁场对排斥区的影响,发现它们同样可以促进排斥区的生长,暗示自旋磁矩和外在磁场也可能影响到排斥区水分子的有序化,促进了水分子中的电荷分离产生电位差。

排斥区一般在 10 min 内迅速增长,建立 30 min 后趋于稳定。作者所在的北京大学任全胜研究组将径向磁化后的铁氧体磁芯进行高速旋转,从而使磁化后的电子自旋进行一致性高速圆周运动,同时,通电的线圈产生水平和竖直的两个正交磁场,由此得到自旋磁矩和外在的螺旋磁矢势。结果发现,自旋磁矩和外在的螺旋磁矢势照射 60 min 后,排斥区的宽度增加到原来的两倍左右。考虑到电子自旋、磁矩和结构化的水在生物体内具有普遍性,我们的研究对于量子生物可能具有重要意义^[12]。

4 排斥区的应用性研究

排斥区能够排斥的物质范围很广,包括悬浮的微粒和很小的溶质^[26]。几乎所有的亲水表面都能产生排斥区,高达 99.6 % 的颗粒能够从溶液中被排斥。在此基础上,学者利用排斥区的特性,提出了一种新型的的水净化方法。利用 Nafion 管模拟水管道,流动的浑浊液体进入水平的 Nafion 管中,在管壁会产生 200 μm 左右的排斥区。研究发现,细小的泥土颗粒,细菌和病毒颗粒都能够被排斥。收集排斥区中的水,甚至不需要普通净水装置中的过滤器,也不会出现过滤器堵塞,而且由于原理简单,能够极大地降低成本。

排斥区的特殊结构和受到光照影响的特性也被应用在现代医学中。生物医学的研究表明,光作用于生物体,其生物效应直接产生于辐射而不是热效应,这种生物效应被称为光生物调节作用。电磁能量可以增强甚至代替生物体内的 ATP 来调节生理修复和再生机制。光可以调节细胞凋亡,并可能用于调节干细胞功能,在促进伤口愈合中有一定的贡献。由于人体约 70 % 都是水,因此水是主要的生物光敏感受器。水能够为光能的吸收、运输和电荷储存提供有效的途径。尤其水的结构化和有序化更加有利于依赖能量的生理活动。排斥区的生长能力和带

负电特性表明其具有分离和存储电荷的特点,因而可用于细胞电信号的传递。能量被靶向组织选择性吸收符合热力学第二定律,因而将光生物调节和排斥区特性结合,对于研发精确抑制肿瘤细胞生长,帮助恢复生理修复功能和再生机制的新兴技术有着巨大的潜力。

5 小结与展望

排斥区具有两个非常显著的特点:一是分子的有序化,二是电荷分离导致排斥区带上负电。前者能够在结构上存储势能,从有序到无序的转变是重要的能量传输机制,这也正是电池的工作原理。后者导致水合氢离子的存在,能够产生压力,驱动植物体导管内的水分运输。目前排斥区的建立主要包含两个要素,即亲水界面和溶液。因此亲水材料的种类和界面的光滑度都会影响到排斥区的建立。在之前的研究中,很多次的失败都是由于物理剪切使界面平整度受到破坏,导致建立的排斥区不理想,往往很小或者容易消失。溶液的成分和溶质分子的尺寸也会明显影响排斥区的宽度,比如利用缓冲液调整溶液的 pH,或者采用乙醇和水的混合液,都会让排斥区的尺寸出现变化。排斥区的内部存在着力场,大小和到亲水界面的距离存在对应关系,其生长速度和时间也存在明显的函数对应。排斥区的形成很可能是包含自由扩散和受到温度影响的布朗运动的综合过程。

光能够促进排斥区的建立和生长,通过电荷分离来给排斥区充电。自旋磁矩和外在磁场也有着类似的效果。而电荷分离的过程同植物的光合作用的第一步非常相似,两者都是在亲水界面处使得水分子分解。光和磁场的生物调节作用与排斥区特性的结合,对于研究生命体内的能量转化和生理修复,甚至探索生命活动的基本过程,都有着巨大的潜力和广阔的前景。

综上所述,有关水排斥区的研究尽管目前还处于比较初级的阶段,一些问题仍有待解决,却具有非常重要的研究价值。随着研究的深入和技术的突破,排斥区在物理学、生物学和医学领域,都可能产生难以估量的影响和意义。

参考文献(References)

- [1] Pollack G. Cells, Gels, and the Engines of Life[J]. Cell Death & Differentiation, 2003, 10(2): 266-268
- [2] Henniker J C. The Depth of the Surface Zone of a Liquid [J]. Reviews of Modern Physics, 1949, 21(2): 322-341
- [3] Hardy W B. The Tension of Composite Fluid Surfaces and the Mechanical Stability of Films of Fluid[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1912, 86(591): 610-635
- [4] Green K, Otori T. Direct measurement of membrane unstirred layers [J]. J Physiol, 1970, 207(1): 93-102
- [5] Zheng J M, Chin W C, Khijniak E, et al. Surfaces and interfacial water: evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2006, 127(1): 19-27
- [6] Zheng J, Pollack G H. Solute Exclusion and Potential Distribution Near Hydrophilic Surfaces [M]. Water and the Cell. Springer Netherlands, 2006: 165-174
- [7] Pollack G H, Chin W C. Phase Transitions in Cell Biology [M]. Springer Netherlands, 2008
- [8] Pollack G H. The fourth phase of water: beyond solid, liquid, and va-

- por[M]. Seattle, 2013
- [9] Zheng J M, Pollack G H. Long-range forces extending from polymer-gel surfaces [J]. *Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*, 2003, 68(3 Pt 1): 031408
- [10] Bunkin N F, Suyazov N V, Shkirin A V, et al. Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(13): 134308
- [11] Santana-Blank L, Rodríguez-Santana E, Santana-Rodríguez K E. Photobiomodulation of aqueous interfaces: finding evidence to support the exclusion zone in experimental and clinical studies [J]. *Photomedicine & Laser Surgery*, 2013, 31(31): 461-462
- Yi Zhou, Xing Wen, Quansheng Ren. Effect of Spin Magnetic Moment on the Exclusion Zone [J]. *Journal of Biosciences and Medicines*, 2017[Epub ahead of print]
- [12] Sulbarán B, Toriz G, Allan G G, et al. The dynamic development of exclusion zones on cellulosic surfaces [J]. *Cellulose*, 2014, 21 (3): 1143-1148
- [13] Vishnyakov A, Lee M T, Neimark A V. Self-Assembly, Transport, and Thermodynamics in Nafion Membranes: Insight from Dissipative Particle Dynamics Simulation [C]. *Meeting Abstracts. The Electrochemical Society*, 2015(31): 1796-1796
- Kyriakides S A. Mechanical Behavior of Nafion® and BPSH Membranes [J]. *Journal of Undergraduate Materials Research*, 2017, 1 [Epub ahead of print]
- [14] Figueroa X A, Pollack G H. Exclusion-Zone Formation From Discontinuous Nafion Surfaces [J]. *International Journal of Design & Nature & Ecodynamics A Transdisciplinary Journal Relating to Nature Science & the Humanities*, 2011, 6(4): 286
- [15] Dainty J, House C R. Unstirred layers in frog skin[J]. *Journal of Physiology*, 1966, 182(1): 66
- [16] Barry P H, Diamond J M. Effects of unstirred layers on membrane phenomena[J]. *Physiological Reviews*, 1984, 64(3): 763-872
- [17] Nhan D T, Pollack G H. Effect of Particle Diameter on Exclusion-Zone Size[J]. *International Journal of Design & Nature & Ecodynamics A Transdisciplinary Journal Relating to Nature Science & the Humanities*, 2011, 6(2): 139
- [18] Skopinov S A, Bodrova M V, Jablon M P R, et al. "Exclusion Zone" Formation in Mixtures of Ethanol and Water [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2017, 46(3): 626-632
- [19] Zheng J M, Wexler A, Pollack G H. Effect of buffers on aqueous solute-exclusion zones around ion-exchange resins [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 332(2): 511
- [20] Bunkin N F, Kozlov V A, Ignatiev P S, et al. Refraction coefficient of water and aqueous solutions in the optical frequency range in the vicinity of Nafion[J]. *Biophysics*, 2012, 57(6): 733-749
- [21] Kozlov V A, Bunkin N F, Ignatiev P S, et al. Study of the Phase States of Water Close to Nafion Interface[J]. *Water*, 2013, 4: 129-154
- [22] Bunkin N F, Kozlov V A, Aliev I N, et al. Investigation of the phase states of aqueous salt solutions near a polymer membrane surface[J]. *Physics of Wave Phenomena*, 2015, 23(4): 255-264
- [23] Gudkov S, Astashev M, Bruskov V, et al. Self-oscillating Water Chemiluminescence Modes and Reactive Oxygen Species Generation Induced by Laser Irradiation; Effect of the Exclusion Zone Created by Nafion[J]. *Entropy*, 2014, 16(11): 6166-6185
- [24] O'Rourke C, Klyuzhin I, Park J S, et al. Unexpected water flow through Nafion-tube punctures[J]. *Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*, 2011, 83(2): 056305
- [25] Kimura K W, Pollack G H. Particle Displacement in Aqueous Suspension Arising from Incident Radiant Energy [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(38): 10370
- [26] Huszár I, Mártonfalvi Z, Laki A, et al. Exclusion-Zone Dynamics Explored with Microfluidics and Optical Tweezers[J]. *Entropy*, 2014, 16 (8): 4322-4337
- [27] Tyrode E, Liljeblad J F D. Water Structure Next to Ordered and Disordered Hydrophobic Silane Monolayers: A Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 117(4): 1780-1790
- [28] 邓耿, 尉志武. 液态水的结构研究进展[J]. *科学通报*, 2016, 61(30): 3181-3187
- Deng Geng, Wei Zhi-wu. Research progress in structure of liquid water[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(30): 3181-3187
- [29] Chai B, Yoo H, Pollack G H. Effect of Radiant Energy on Near-Surface Water[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(42): 13953
- [30] Sulbarán B, Toriz G, Allan G G, et al. The dynamic development of exclusion zones on cellulosic surfaces [J]. *Cellulose*, 2014, 21 (3): 1143-1148
- [31] Santana-Blank L, Rodríguez-Santana E, Santana-Rodríguez K E, et al. Water's Many Roles in Laser Photobiomodulation[C]. *The, An International Meeting of the Japanese Association for Animal Cell Technology*, 2015: 511-527
- [32] Santana-Blank L, Rodríguez-Santana E, Santana-Rodríguez K E. Photobiomodulation of aqueous interfaces: finding evidence to support the exclusion zone in experimental and clinical studies [J]. *Photomedicine & Laser Surgery*, 2013, 31(31): 461-462