

结 束 语

该专集刊载的研究论文是国家自然科学基金“生物活性矿物纤维表面介体及其活化机理研究”项目的部分成果。项目从探讨天然纤维材料的表面化学活性——生物活化——生物持久性——生物毒性——环境安全性出发,寻求工业矿物、环境医学、材料价值的联合评估。这本论文集反应了这一研究的主要成果,及时发表这些研究成果,无疑对推动我国环境矿物学和环境医学的发展以及缩小国内该领域的研究与国际前沿的差距是非常有益的。本专集比较集中地反映了基金项目在矿物纤维粉尘表面官能团、矿物粉尘溶盐处理与改型、矿物粉尘的生物持久性(体外)、矿物粉尘在 Gamble 溶液中的行为、矿物粉尘毒性(体外)等方面的研究成果。

矿物表面官能团研究主要探讨矿物表面官能团的种类和性质;结构缺陷与特有官能团的关系,如 OH^- (H_2O^+) 含量;环境作用对表面官能团的破坏与影响;表面官能团与矿物粉尘电化学的关系,如流体环境中自由基的形成、表面电性、环境稳定性和对生物体物质的破坏力;表面官能团与吸附特性的关系,如选择性吸附、自溶、阳离子交换、真空吸附、极性、电性及配位离子化等。不同官能团的粉尘吸附血清和红细胞悬液后,原为负值的 ζ 电位变化不大;改型和阳离子交换处理可改变 ζ 值,并影响配合物的形成;与全溶红细胞发生有选择的化学吸附。

矿物纤维刚度及其保留的持久性是其机械作用破坏细胞组织的主要因素。因此,纤维粉尘的刚度及在某些环境下刚度的持久性是表征粉尘纤维机构性能的主要指标之一。矿物粉尘表面官能团类型、表面化学活性及化学稳定性、细度和结晶度(解态)可以间接表征其生物持久性。矿物粉尘的选择吸附能力、表面电性、表面集团种类与缺陷、水解和 pH 值决定了粉尘在生物体内的相互作用过程、活性自由基种类和表面介体的产物。

某些无机盐,如铵盐可对矿物粉尘发生溶解和改型作用。比如铵盐对含有 OH^- 或可离解出 OH^- 的粉尘有明显的浸蚀溶解作用,并生成可溶性复盐,杂质元素也可生成不同颜色的沉淀物。经改型处理的多孔状纤维粉尘,其生物活性和细胞毒性有明显降低,这与其他经含高价阳离子盐处理的粉尘的变化趋势是一致的。

生物持久性体外研究结果表明,纤维矿物在有机酸中的溶解性受到纤维矿物的集团性质和有机酸官能团种类的双重因素的互动影响。在多官能团的有机酸中,溶解过程经历了酸碱中和反应的阳离子溶解析出和非晶态 SiO_2 再溶解形成含硅有机配合物的两个反应历程。粒状粉尘溶解率与酸浓度呈线性关系,同成分的纤维状粉尘比粒状粉尘具有更强的耐蚀能力和较高的结晶度与生物持久性。纤维矿物在氨基酸中发生了有机配合作用,并且中性氨基酸对矿物的溶解能力最强。纤维粉尘中的金属离子主要是与氨基酸中的羟基发生配合的,并对纤维中的金属离子产生有效的活化和迁移,也使氨基酸的结构发生变化或变性。粉尘中的氧化性离子,如 Fe^{2+} 发生氧化作用,导致粉尘溶解并生成新的有机配合体。

矿物粉尘在 Gamble 溶液中均可少量缓慢溶出,总离子溶解能力是 pH3、pH5 缓冲 Gamble 体系远大于 pH7 体系,但三者 in Si 元素上差异不大,溶解速率也与粉尘中 Si 的裸露方式有关。糖分对出溶作用几乎没有影响,而盐分会增加 pH7 体系的溶解能力和速度,pH3、

pH5 体系则相反。Al 在 pH3、pH5 体系中前 30 d 溶解速率最大,而在 pH7 体系中则不溶。不纯样的 Si 溶出滞后;多孔粉尘低 Fe 样品中 Fe 的溶出呈现波浪起伏,而高 Fe 样的溶出则较为稳定。

巨噬细胞培养研究表明:硅灰石、斜发沸石对人的红细胞、兔肺泡巨噬细胞几乎无毒性;纤维状矿物粉尘对肺泡巨噬细胞的毒性大于片粒状粉尘;矿物粉尘对细胞膜的毒性主要表现在对膜通透性、膜流动性、膜形态、电泳率的影响;粉尘的巨噬细胞毒性存在着时间-效应关系,剂量-效应关系;巨噬细胞包裹纤维表现为“端吞噬”。矿物粉尘对巨噬细胞的毒性与其表面官能团 $-\text{OH}^-$ 、 O^- 、 $\text{Si}-\text{O}$ 有关,损伤机制是胞膜脂质过氧化。纤状海泡石对人的红细胞的溶血率和吸附性很高,而对巨噬细胞毒性较小。用 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 处理后的纤状海泡石显著降低了对红细胞的破坏性。在反应体系中加入尼古丁会增加矿物粉尘的红细胞毒性,用低浓度柠檬酸、醋酸、酒石酸、草酸处理纤维水镁石、纤蛇纹石石棉会降低其红细胞毒性,但对阳离子可交换容量大的粉尘改变不大。

生物大分子表面由于质子化后带有一定的正电荷,能与一般带有负电荷的化学物质发生静电吸引作用生成复合物,其有配位能力的基团也能与 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属离子形成配合物。粉尘对人体血清物质的选择性吸附,首选是脂类物质,如 TG,其次是 LDH,且粉尘自身的阳离子如 Ca、Mg 在血清中有明显溶解。

上述工作对研究生物大分子静电配合物和阳离子配合物形成,带电粉尘以及出溶阳离子的行为,粉尘及其衍生物与体液、细胞膜、胞内物质作用方式及细胞代谢有重要意义;为粉尘毒性的可改造性以及工业矿物纤维的安全处理提供了有效的途径;对阐明氨基酸、蛋白质、膜功能与结构以及含有外露蛋白质的其他机体单元的粉尘溶解、反应、配合与破坏,粉尘中的硅成分在体内的残留、溶解、运移方式,在植物体内的硅循环和代谢,硅肺的治疗和康复以及矿物的杀菌、治病过程有重要的指导作用。

正如前言所述,探讨矿物粉尘与生物体及生物体所处环境的关系涉及环境学、地学、医学的众多学科领域,我们的研究工作仅是其中的一小部分。由于经费和时间等其他制约因素,本项研究尚存如下不足:研究工作只证实了表面介体的存在,但对表面介体的特性没有认识清楚。另外,在研究温石棉、纤维水镁石的动物实验标本时,因染尘部位无色,造成切片部位不准,难于定区研究,目前还没有找到有效的染色方法。由于样品的局限性,表面介体的广泛存在性有待进一步验证。今后研究工作的方向是,继续探清矿物粉尘表面官能团与流体体系中自由基的关系;研究矿物粉尘-有机溶液-细菌微生物在三元复合体系中以及体内细胞的多元体系中的相互作用过程、产物及毒性特征。

董发勤

2000年8月