

矿物粉尘对人体血清物质的 吸附行为研究*

张宝述¹⁾ 董发勤¹⁾ 邓建军²⁾ 李国武¹⁾

(1—西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002; 2—四川绵阳404医院, 四川绵阳 621000)

主题词 矿物粉尘 人体血清 吸附 生物大分子 红外光谱

提要 通过测定吸附后人体血清的成分, 并利用红外光谱研究了四种矿物粉尘对血清中物质的吸附作用, 结果表明, 矿物粉尘对血清中物质的吸附具有选择性, 主要是吸附了血清中的蛋白质和脂类等生物大分子。不同矿物吸附生物大分子的选择性不同, 这主要与矿物的结构和表面活性等因素有关。红外光谱研究表明, 吸附机理主要是物理吸附, 可能也存在化学吸附。另一方面, 矿物粉尘在血清中发生了一定程度的阳离子交换和溶解作用。

矿物粉尘, 特别是纤维粉尘在一定条件下可导致一系列严重的肺部疾病。虽然在过去几十年进行了大量的研究, 但致病机理仍不很清楚^[1]。通常矿物粉尘与生物有机体系之间所产生的各种物理化学作用及所附带的生化反应, 即表现为矿物的生物活性。评价纤维(或矿物)的生物效应或潜在致癌性是通过大量的体内或体外实验来确定的。体外实验常用于较快地获得矿物粉尘潜在的生物活性信息^[2]。近年来, 我国不少学者对矿物粉尘的生物活性和生物毒性开展了工作^[3~9]。对各种物质在血清中的作用和反应也有一些研究, 如有机试剂与生物大分子(如蛋白质)的相互作用研究^[10, 11], 无机离子在血清中的变化及作用研究^[12], 人造骨骼材料(如羟基磷灰石)与牛血清蛋白质的相互作用研究^[13]等, 但天然矿物与血清物质的作用研究还未见报道。本研究首先进行了几种矿物粉尘吸附人体血清实验, 然后测定了经纤维坡缕石粉尘吸附后血清的成分, 并利用红外光谱研究了矿物粉尘在血清中的行为及矿物对血清中物质的吸附作用。这项研究对于评估矿物粉尘的生物活性及生物毒性具有重要意义。

1 样品制备

研究样品为四川石棉纤维蛇纹石、陕南纤维水镁石、广济纤维状海泡石、湖南浏阳土状海泡石、四川奉节纤维状坡缕石、安徽嘉山土状坡缕石、河南信阳斜发沸石、广西纤维状硅灰石。样品经盘磨加工至-100目后, 在YMJ-II型陶瓷研磨机上研磨40 min至-200目, 然后在CP-20型试验机上干法气流超细粉碎; 柔性纤维样经球磨后用超声波分散, 以1:50的固液比沉降24 h, 经LXJ-II型离心机离心沉淀(3500 r/min, 30 min), 60℃下烘干备用。

* 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 49502025)部分成果

第一作者简介 张宝述, 男, 1965年生, 讲师, 主要从事资源化学和材料化学研究及教学工作。

收稿日期 2000-06-13, 改回日期 2000-08-15

血清吸附样品的制备: 以粉尘/血清(血清 3 ml)为 80 g/L 的比例将样品置于锥形瓶中, 在 37 °C 下于振荡器中恒温振荡 2 h, 然后离心除去上层清液, 用二次蒸馏水清洗后, 自然风干样品。

2 实验结果及讨论

2.1 矿物粉尘在人体血清中的吸附和溶解作用

血液由有形成分红细胞、白细胞和血小板以及无形的液体成分血浆组成。血清是血液发生凝聚之后的液体部分。血清与血浆的主要区别在于参与血凝的成分在量和质上的差异^[14]。本次研究用人体血清的成分见表 1。从表中可知, 人体血清的成分复杂, 除水之

表 1 纤维状坡缕石粉尘在人体血清中选择性吸附和溶解实验结果(37 °C)

Table 1 Experimental results of the selective adsorption and dissolution of the fibrous polygorskite in human serum(37 °C)

条件	血清成分										
	AST /u	ALT /u	GGT /u	ALB /(g·L ⁻¹)	AKP /u	BUN/ (mmol·L ⁻¹)	CRE/ (mmol·L ⁻¹)	Cl/ (mmol·L ⁻¹)	TP/ (g·L ⁻¹)	P/ (mmol·L ⁻¹)	Ca/ (mmol·L ⁻¹)
10 °C	25.7	15.5	25.4	51.2	48.3	5.35	148	102	76.9	1.71	2.38
37 °C	23.5	15.0	26.4	52.0	50.8	5.25	124	106	78.8	1.75	2.52
0-2h*	25.4	12.4	28.4	48.9	147	5.96	74.4	103	77.4	1.71	2.88
20-2h	24.6	12.7	34.6	48.4	48.7	5.17	110	103	77.1	1.64	2.67
40-2h	26.5	15.7	26.3	48.5	49.2	5.37	118	105	75.6	1.64	3.22
80-2h	24.9	15.3	21	48.5	49.8	5.25	103	103	70.7	1.45	3.28
20-4h	23.9	14.4	29.0	49.2	52.1	5.08	118	100	76.7	1.67	2.65
40-4h	26.4	13.4	26.5	50.6	49.9	5.20	114	107	76.5	1.67	3.10
80-4h	26.6	14.5	26.5	48.7	49.2	5.30	112	106	72.5	1.45	3.06
20-6h	23.6	14.2	30.0	50.8	48.1	4.97	105	104	79.2	1.75	2.84
40-6h	22.4	12.8	24.7	49.5	51.8	4.88	110	104	76.7	1.61	3.01
80-6h	24.5	14.1	23.9	47.3	49.5	5.28	103	106	69.8	1.43	3.43
条件	血清成分										
	Mg/ (mmol·L ⁻¹)	GLU/ (mmol·L ⁻¹)	LDH /u	HBD /u	UAE/ (mmol·L ⁻¹)	CK /u	TC/ (mmol·L ⁻¹)	TG/ (mmol·L ⁻¹)	K/ (mmol·L ⁻¹)	Na/ (mmol·L ⁻¹)	
10 °C	0.89	1.91	75.2	142	231	93.2	3.81	1.01			
37 °C	0.99	1.94	112	152	278	95.5	4.04	1.21	3.85	142	
0-2h*	0.83	1.94	92.4	138	288	75.3	3.47	1.00	3.82	141	
20-2h	1.55	1.92	110	153	301	53	2.89	0.87	3.66	142	
40-2h	1.87	1.98	97.8	167	299	16.9	2.04	0.72	3.37	138	
80-2h	2.28	1.87	20.8	144	295	7.32	0.93	0.48	2.87	138	
20-4h	1.55	1.88	102	165	304	34.5	2.69	0.86	3.73	140	
40-4h	1.86	1.95	99.8	149	306	22.3	1.88	0.73	3.56	142	
80-4h	2.19	1.97	59.7	135	298	3.63	0.66	0.50	3.05	140	
20-6h	1.57	2.03	85.7	148	306	43.3	2.79	0.75	3.75	142	
40-6h	1.85	2.06	88.9	169	300	20.6	1.74	0.75	3.55	142	
80-6h	2.13	1.89	70.3	153	280	10.1	0.48	0.41	3.13	138	

注: AST—谷超转氨酶; ALT—谷丙转氨酶; GGT—谷氨酰转氨酶; AKP—碱性磷酸酶; ALB—白蛋白; BUN—尿素; CRE—肌肝; Cl—氯; TP—总蛋白; Ca—钙; Mg—镁; K—钾; Na—钠; LDH—乳酸脱氢酶; HBD—羟丁酸脱氢酶; GLU—血糖; CK—肌酸激酶; UAE—尿酸; TG—甘油三酯; TC—总胆固醇; P—磷酸脂。

* : 0—样品用量; 2 h—吸附时间。

测试单位和测试者: 四川绵阳 404 医院 邓建军。

外主要是蛋白质(以白蛋白 ALB 为主),还有无机盐(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等)、脂类(以甘油三酯 TG 为主)和类脂(以胆固醇 TC 为主)、尿素、肌肝、血糖、尿酸及各种酶(如谷超转氨酶、谷丙转氨酶、谷氨酰胺酶、乳酸脱氢酶、羟丁酸脱氢酶和肌酸激酶)等。而且,在不同温度下,成分略有变化。

由于血清成分复杂,因此,当矿物粉尘与血清接触时,矿物与血清中的物质要发生许多反应,如溶剂化作用,矿物的部分溶解、解离,矿物对生物大分子(如蛋白质、脂类、类脂等)的吸附,与无机阳离子的交换作用以及吸附物与矿物表面的活性基团之间的反应等。表1为纤维状坡缕石粉尘在人体血清中的选择性吸附和溶解的分析结果。从表中可以看出,坡缕石粉尘在人体血清中的行为具有以下规律:

(1) 矿物粉尘在血清中的吸附具有选择性,它主要是吸附血清中的白蛋白 ALB,其次是甘油三酯 TG、胆固醇 TC、乳酸脱氢酶 LDH、肌酸激酶 CK 和磷酸酯 P 等。

(2) 吸附行为与样品的用量、吸附时间有关。总蛋白、磷酸酯 P、乳酸脱氢酶 LDH、肌酸激酶 CK、总胆固醇 TC 和甘油三酯 TG 在血清中的含量,随样品用量的增加而降低。而吸附时间的影响不是很明显。

(3) 吸附后血清中的无机离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量增加,且随样品量的增加而增加,而 K^+ 离子的含量减少,且随样品量的增加而减少, Na^+ 离子的含量几乎无变化。这说明坡缕石中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子与血清中的阳离子(主要是 K^+ 离子)产生了离子交换作用。同时,还可以看出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子增加的量远大于 K^+ 离子减少的量,说明坡缕石在血清中发生了较强的溶解作用。

2.2 矿物粉尘对血清物质的吸附作用

纤蛇纹石原样和血清吸附样的红外光谱对比见图1,不同矿物血清吸附样的红外光谱图见图2,原样及血清吸附样的吸收谱带列于表2中。

从图2和表2中可以看出,血清吸附样的红外光谱在 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间均出现了新的吸收谱带。新增谱带的强度虽然不大,但清晰可辨。在 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 范围内,出现的主要吸收带为 2960 cm^{-1} 、 2929 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} ,对于海泡石样品(纤维状和土状)还可见到 2873 cm^{-1} 吸收肩。在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 范围内,也都出现了系列新谱带,主要有 1558 cm^{-1} 、 1549 cm^{-1} 、 1534 cm^{-1} 、 1520 cm^{-1} 、 1498 cm^{-1} 、 1448 cm^{-1} 、 1390 cm^{-1} 等,但不同样品新增谱带的形状、强度和数目有一定的差别,这主要与样品的种类及纯度有关。

血清吸附样品的红外光谱中的 2960 cm^{-1} 附近的吸收谱带为 $-\text{CH}_3$ 基团的 C-H 反对称伸缩振动, 2926 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_2$ 基团的 C-H 反对称伸缩振动, 2853 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 基团的 C-H 对称伸缩振动。在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的谱带主要由 $-\text{COOH}$ ($-\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 $1610\sim 1550\text{ cm}^{-1}$)、 $-\text{COO}^+$ ($-\text{C}-\text{O}$

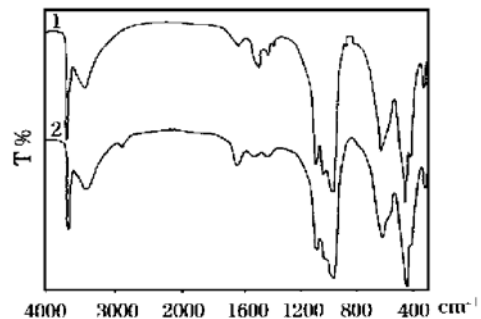


图1 纤蛇纹石(四川石棉)原样和血清吸附样品的红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra of the original chrysotile (asbestos) sample and the serum adsorptive sample

1—纤蛇纹石原样; 2—纤蛇纹石血清吸附样

(测试仪器: PERKIN-ELMER 983G 型红外分光光度计, KBr 压片法。测试者: 作者。下同。)

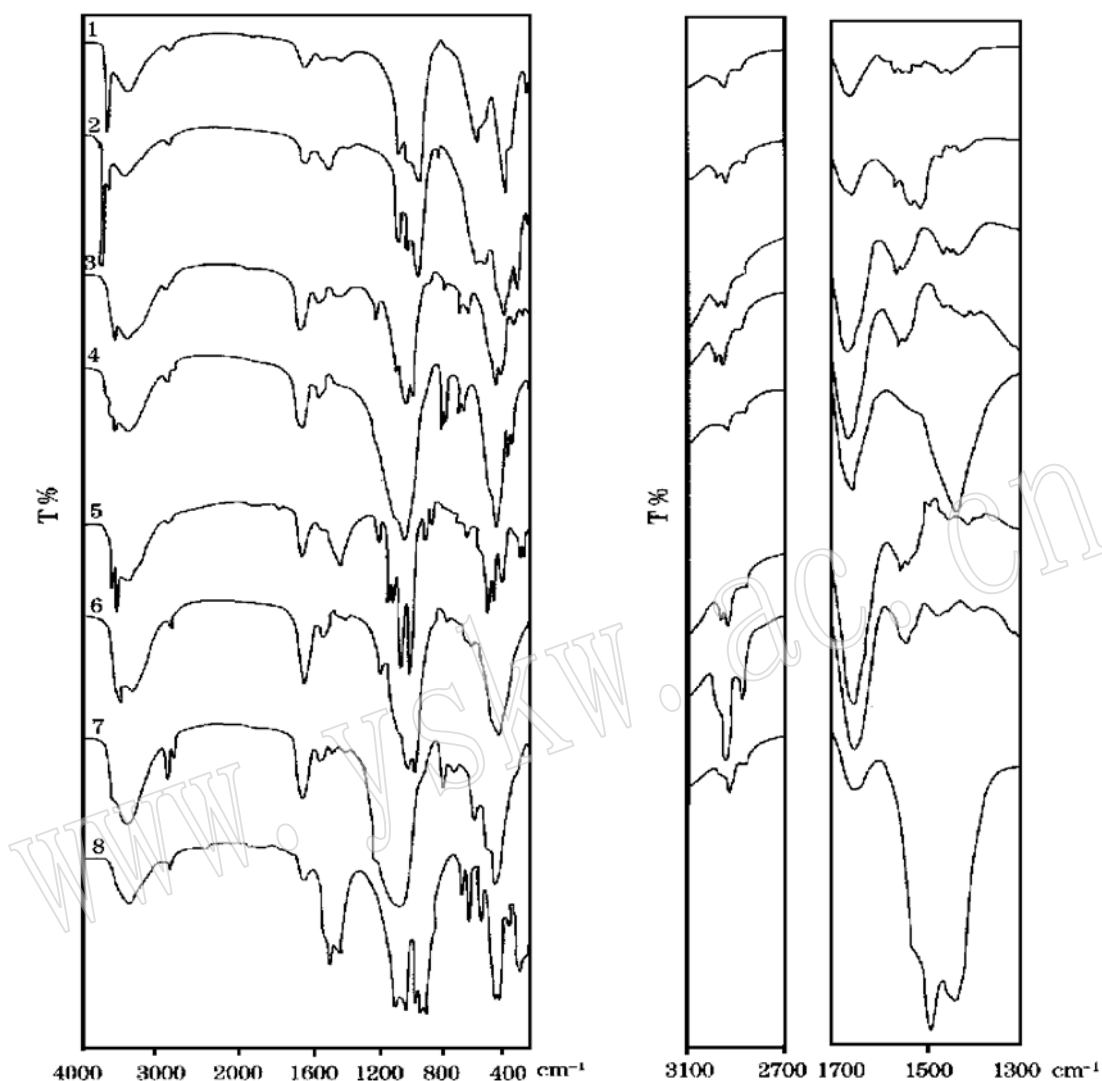


图2 血清吸附样的红外吸收光谱

Fig. 2. IR absorption spectra of the serum adsorptive samples

a: 全图; b: 与吸附有关的局部图

1—四川石棉(纤蛇纹石); 2—陕南纤维水镁石; 3—广济纤维状海泡石; 4—湖南浏阳土状海泡石;
5—四川奉节纤维状坡缕石; 6—安徽嘉山土状坡缕石; 7—河南信阳沸石; 8—广西纤维状硅灰石

伸缩振动 $1420\sim 1300\text{ cm}^{-1}$)、 $-\text{NH}_2$ ($-\text{N}-\text{H}$ 的伸缩频弯曲振动 $1650\sim 1590\text{ cm}^{-1}$)、 $-\text{CH}_3$ ($\text{C}-\text{H}$ 的反对称变形振动在 $1450\text{ cm}^{-1}\pm 10\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{H}$ 对称变形振动在 $1380\sim 1370\text{ cm}^{-1}$) 和 $-\text{CH}_2$ ($\text{C}-\text{H}$ 的变形振动在 $1465\text{ cm}^{-1}\pm 20\text{ cm}^{-1}$) 引起。从以上分析可知, 矿物粉尘吸附的物质中出现的基团与蛋白质、脂类化合物及其水解产物中的基团相同, 这说明矿物对血清中物质的吸附主要是蛋白质、脂类等生物大分子, 与前面的结果相同。

从原样与吸附样的对比中发现, 吸附样的主要吸收带与原样的相同, 基本上没有大的变化, 这说明矿物与血清中物质的作用主要发生在矿物的表面, 且主要是物理吸附作用。

表2 矿物粉尘原样及血清吸附样的红外吸收谱带

Table 2 IR absorption spectra bands of original mineral dust samples and their serum adsorptive samples

样品		红外吸收谱带/ cm^{-1}
1. 纤蛇纹石	原样	3684(VS), 3643(M), 3439(M), 1630(M), 1490(S), 1450(SH), 1423(M), 1383(W), 1073(VS), 1024(S), 988(SH), 958(VS), 883(SH), 853(W), 782(SH), 607(VS), 565(SH), 437(VS), 405(W), 304(M).
	吸附样	3684(VS), 3642(M), 3439(M), 2960(VW), 2929(W), 2855(VW), 1630(M), 1570(SH), 1558(W), 1533(VW), 1510(VW), 1450(VW), 1429(VW), 1076(VS), 1024(S), 988(SH), 959(VS), 881(SH), 857(SH), 778(SH), 609(VS), 572(SH), 435(VS), 405(W), 303(M)
2. 纤维水镁石	原样	3692(VS), 3643(M), 3520(SH), 3443(M), 1643(W), 1486(S), 1421(S), 1384(W), 1079(VS), 1023(VS), 954(VS), 886(W), 855(M), 798(W), 604(S), 571(M), 436(VS), 361(VS), 304(W)
	吸附样	3693(VS), 3643(M), 3441(M), 2959(W), 2926(W), 2857(VW), 1647(M), 1548(VW), 1519(W), 1498(M), 1455(VW), 1405(VW), 1079(VS), 1023(VS), 954(VS), 855(W), 605(S), 567(S), 436(VS), 363(VS), 302(W)
3. 纤维状海泡石	原样	3684(VW), 3632(SH), 3620(SH), 3564(S), 3414(S), 3240(SH), 1661(S), 1210(M), 1190(SH), 1100(SH), 1074(S), 1020(VS), 978(S), 874(W), 787(W), 764(VW), 721(SH), 690(M), 664(SH), 644(M), 533(SH), 501(SH), 468(VS), 440(S), 426(VW), 364(M), 316(W)
	吸附样	3683(VW), 3632(SH), 3620(SH), 3563(S), 3414(S), 3240(SH), 2962(VW), 2932(W), 2857(SH), 1661(S), 1560(SH), 1549(M), 1533(W), 1520(SH), 1448(VW), 1427(VW), 1413(VW), 1210(M), 1190(SH), 1100(SH), 1074(S), 1021(VS), 978(S), 874(W), 786(W), 764(VW), 721(SH), 690(M), 664(SH), 644(M), 533(SH), 501(SH), 469(VS), 440(S), 426(VW), 364(M), 316(W)
4. 土状海泡石	原样	3669(VW), 3614(SH), 3558(S), 3431(S), 3260(SH), 1650(S), 1205(SH), 1163(SH), 1074(VW), 1029(VS), 985(SH), 925(VW), 798(S), 779(M), 692(M), 669(M), 643(SH), 500(SH), 470(VS), 457(SH), 433(SH), 395(S), 371(M), 315(SH)
	吸附样	3669(SH), 3616(SH), 3559(S), 3415(S), 3260(SH), 2963(VW), 2873(SH), 2853(VW), 1722(VW), 1656(S), 1560(SH), 1549(M), 1537(W), 1519(SH), 1448(W), 1402(VW), 1205(SH), 1163(SH), 1074(SH), 1027(VS), 985(SH), 924(SH), 797(S), 779(S), 691(S), 669(M), 643(SH), 497(SH), 468(VS), 457(SH), 443(SH), 394(S), 371(M), 315(SH)
5. 纤维状坡缕石	原样	3690(SH), 3612(S), 3540(VS), 3405(M), 3280(SH), 1795(W), 1652(S), 1426(S), 1192(M), 1120(S), 1093(S), 1043(VS), 987(VS), 946(VW), 912(M), 876(M), 795(SH), 735(VW), 712(W), 655(M), 570(SH), 517(S), 487(S), 442(S), 420(SH), 370(SH), 335(SH), 317(M)
	吸附样	3690(SH), 3612(S), 3540(VS), 3405(M), 3280(SH), 2962(SH), 2933(W), 2856(VW), 1799(W), 1652(S), 1520(SH), 1426(S), 1191(M), 1120(S), 1093(S), 1042(VS), 987(VS), 946(VW), 912(M), 876(M), 795(SH), 735(VW), 712(W), 655(M), 570(SH), 518(S), 487(S), 443(S), 420(SH), 370(SH), 335(SH), 317(M)
6. 土状坡缕石	原样	3613(W), 3577(W), 3554(S), 3410(M), 3280(SH), 3100(SH), 1654(S), 1194(M), 1120(SH), 1091(W), 1029(VS), 985(VS), 913(VW), 879(SH), 865(SH), 792(W), 781(W), 679(SH), 642(W), 503(VW), 483(VS), 460(SH), 440(SH), 400(SH), 376(SH), 360(SH), 316(SH)
	吸附样	3613(W), 3577(W), 3554(S), 3410(M), 3280(SH), 3100(SH), 2960(W), 2928(M), 2855(VW), 1654(S), 1560(SH), 1549(M), 1532(VW), 1520(SH), 1505(SH), 1495(VW), 1465(SH), 1455(W), 1405(W), 1195(M), 1120(SH), 1091(W), 1028(VS), 985(VS), 913(VW), 879(SH), 865(SH), 793(W), 781(W), 679(SH), 642(W), 503(VW), 481(VS), 460(SH), 440(SH), 400(SH), 376(SH), 360(SH), 316(W)
7. 斜发沸石	原样	3620(SH), 3595(SH), 3434(S), 3250(SH), 3080(SH), 1660(SH), 1646(S), 1197(SH), 1046(VS), 910(SH), 890(SH), 793(S), 722(M), 598(S), 519(W), 471(VS), 420(SH), 395(SH), 350(VW)
	吸附样	3620(SH), 3595(SH), 3434(S), 3250(SH), 3080(SH), 2960(SH), 2926(S), 2855(M), 1660(SH), 1646(S), 1563(SH), 1549(SH), 1534(M), 1520(SH), 1485(SH), 1466(W), 1443(SH), 1390(VW), 1198(SH), 1044(VS), 910(SH), 890(SH), 793(S), 722(M), 599(S), 519(W), 470(VS), 420(SH), 395(SH), 350(VW)
8. 纤维状硅灰石	原样	3440(S), 1790(W), 1730(SH), 1685(SH), 1650(M), 1088(VS), 1061(W), 1026(VS), 965(S), 932(VS), 905(VS), 890(SH), 860(SH), 710(W), 680(M), 642(S), 567(S), 505(SH), 475(VS), 455(VS), 393(M), 335(SH), 324(S), 295(SH)
	吸附样	3438(S), 2963(SH), 2926(W), 2857(VW), 1790(W), 1730(SH), 1685(SH), 1644(M), 1520(SH), 1488(S), 1445(SH), 1432(S), 1087(VS), 1060(W), 1026(VS), 965(S), 932(VS), 904(VS), 890(SH), 860(SH), 710(W), 681(M), 643(S), 567(S), 505(SH), 474(VS), 455(VS), 395(M), 335(SH), 323(S), 295(SH)

注: 样品编号同图2; VS—很强; S—强; M—中; W—弱; VW—很弱; SH—肩。

2.3 不同矿物粉尘的吸附特征

从所有血清吸附样品的红外光谱(图2和表2)来看,它们在 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 之间的新增谱带具有相似的形状和位置,只是吸收带的强度有差别。该区间的谱带为所吸附蛋白质和脂类等有机化合物的烃基($-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$)的吸收。由于烃基属于疏水基,而所研究矿物均为亲水性矿物,因此,它与矿物表面不直接发生作用,其吸收带基本上不受矿物表面的影响。吸收带强度不同,说明不同矿物吸附蛋白质和脂类等有机大分子的量不同,进而说明不同矿物的吸附能力有差别。

不同矿物血清吸附样的红外光谱的差别主要表现在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间,该区间谱带的形状和强度因矿物不同而表现出明显差异。

纤蛇纹石原样(图1和表2)在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了 1490 cm^{-1} 、 1423 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 三个吸收强度较大的谱带,在 $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了 853 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 两个谱带,这些谱带是由与蛇纹石伴生的少量碳酸盐及含水碳酸盐矿物引起的。而在血清吸附样中,这些谱带变弱甚至消失,在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱带被吸附的蛋白质、脂类等的谱带(较强谱带为 1533 cm^{-1} 和 1429 cm^{-1})所代替, $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱带近于消失。这说明样品中的碳酸盐类矿物至少被部分溶解。由于碳酸盐类矿物比纤蛇纹石较易溶解且量少,所以在红外光谱上可看到明显的变化。矿物粉体无论其溶解性如何,即使在纯水中也会溶解,只是不同矿物的溶解度不同而已。当水中含有其他物质(如酸、碱)时,其溶解矿物的能力会发生变化。在研究纤维水镁石与氨基酸的作用时发现,氨基酸水溶液对纤维水镁石有较强的溶解作用^[3]。由于血清中存在多种含有酸性基团的物质(如蛋白质、酶、有机酸等),因此矿物在血清中会发生较强的溶解作用。

纤维水镁石原样并不是单纯的水镁石,而主要由水镁石和纤蛇纹石组成,还含有少量的碳酸盐和含水碳酸盐矿物。其血清吸附样的红外光谱变化特征与蛇纹石样相似的是碳酸盐类矿物的谱带变弱或消失,但在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间谱带的位置和形状不同,其特征是 $1600\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收较强,而 $1460\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间较弱。出现的较强谱带为 1498 cm^{-1} 和 1405 cm^{-1} 。

土状和纤维状海泡石的血清吸附样的红外光谱特征基本相同,出现的主要谱带为 1549 cm^{-1} 、 1448 cm^{-1} 和 1402 cm^{-1} ,但纤维状吸附样品在 $1460\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱带比土状海泡石吸附样的吸收带强且对称,这说明矿物的形态对吸附有影响。

土状坡缕石血清吸附样的红外光谱特征与土状海泡石血清吸附样的相似,出现的主要吸收谱带为 1549 cm^{-1} 、 1455 cm^{-1} 和 1405 cm^{-1} 。纤维状坡缕石含有少量的方解石,其吸附样在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带,由于受方解石吸收带的影响,所吸附生物大分子的吸收带被掩盖,仅在 1520 cm^{-1} 左右可见一吸收肩。

斜发沸石血清吸附样在 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 之间的新增谱带在所有实验样品中是最强的,在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的吸收带也最多(主要有 1534 cm^{-1} 、 1466 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1}),但不是最强,而且形状不同,这说明斜发沸石的吸附行为有其独特之处,可能与其多孔结构有关。纤维状硅灰石血清吸附样在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收谱带与前面几种矿物有很大的不同,出现了 1520 cm^{-1} 、 1480 cm^{-1} 和 1445 cm^{-1} 三个吸收带,而且 1480 cm^{-1} 强度很大,这可能是由于在硅灰石表面形成了表面化合物。

前已述及,出现在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱带,主要是吸附的蛋白质和脂类等生物大

分子的亲水基团(—COOH、—COO⁺、—NH₂等)的吸收。不同矿物粉尘吸附样在该区间新增谱带的形状和位置不同,说明被吸附分子是以这些亲水基团与矿物表面相作用的,而且受矿物表面基团、表面活性的影响。纤蛇纹石、纤维水镁石和纤维状硅灰石为无孔矿物(纤蛇纹石纤维中心虽有孔,但很小,生物大分子不能进入到孔中,在本实验中可认为是无孔矿物),它们吸附样的新增带的特征不同;而同为有孔矿物的海泡石、坡缕石和斜发沸石,它们吸附样的新增带的特征也不同。对于不同形态的同一种矿物,如海泡石,其纤维状和土状吸附样的新增谱带特征基本相同,只是形态上略有差异。另一方面,在实验样品中出现在高波数区(3000~2800 cm⁻¹)和低波数区(1600~1300 cm⁻¹)新增谱带的强度并不成比例,比如沸石吸附样在高波数区的谱带强度最大,但在低波数区的谱带强度与海泡石和坡缕石吸附样的接近,而硅灰石吸附样在高波数区的谱带不是很强,但在低波数区的谱带最强。这些说明,不同矿物对生物大分子的吸附选择性不同,吸附分子与矿物的表面发生了较强的作用(如配位、氢键键合、质子化等),甚至可能产生化学反应而形成表面化合物,吸附机理可能存在化学吸附。

沈玉华等^[13]在研究羟基磷灰石与牛血清蛋白质的相互作用时发现,羟基磷灰石与牛血清蛋白质反应形成了新的复合物。由于本研究缺少人体血清的红外光谱,尚不能进行对照研究,以确定是否出现了除血清和矿物之外的新谱带,所以还无法完全肯定矿物与生物大分子之间产生了化学吸附或化学反应。这个问题有待进一步研究。

3 结 论

综上所述,对矿物粉尘在人体血清中的行为可得出如下结论:

- (1) 矿物粉尘在人体血清中产生溶解、阳离子交换和吸附等作用。
- (2) 矿物粉尘对人体血清物质的吸附具有选择性,主要是吸附血清中的蛋白质、脂类(甘油三酯和胆固醇)、酶等生物大分子,吸附量随样品用量的增加而增加。
- (3) 不同矿物的吸附选择性不同,它主要与矿物的成分、结构、形态、表面基团和表面活性等因素有关。吸附机理主要是物理吸附,可能存在化学吸附。

参 考 文 献

- 1 Santaren J, Alvaraz A. Assessment of the health effects of mineral dusts. *Industrial Minerals*, 1994, 319: 319.
- 2 董发勤, 万 朴, 宋功保, 等. 矿物纤维粉尘的表面特性及对生物活性的影响. *地质科技情报*, 1997, 16(3): 77~81.
- 3 李国武, 董发勤, 万朴, 等. 水镁石矿物在氨基酸中的电化学及溶解性研究. *矿物学报*, 1999, 19(3): 286~292.
- 4 董发勤, 万 朴, 冯启明, 等. 矿物粉尘表面活性位及其变化分析. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(3): 264~272.
- 5 董发勤, 万 朴, 冯启明, 等. 工业矿物纤维粉尘的表面特性研究. *矿物岩石*, 1998, 18(3): 1~7.
- 6 冯启明, 董发勤, 李国武, 等. 矿物纤维粉尘的活性特征及其危害性探讨. *非金属矿*, 1998, 21(增刊): 50~54.
- 7 邓建军, 董发勤, 蒲小允, 等. 工业矿物粉尘对肺泡巨噬细胞影响的体外研究. *中国环境科学*, 1999, 19(2).
- 8 吴逢春, 董发勤, 蒲小允, 等. 纤维状矿物粉尘对肺泡巨噬细胞膜损伤机制的研究. *川北医学院学报*, 1999, 14(1): 2~4.
- 9 董发勤, 万 朴, 周开灿, 等. 陕南水镁石纤维环境安全性评估研究. *中国环境科学*, 1998, 18(1): 29~33.
- 10 迟燕华, 庄 稼, 董发勤, 等. 3-[二(羧甲基)氨基]-1,2-二羟基萘醌与蛋白质作用的研究. *化学学报*, 2000,

- 58(1): 82~ 85.
- 11 庄 稼, 迟燕华, 李克安, 等. 茜素红 S 与蛋白质的反应机理研究. 化学学报, 1998, 56(8): 827~ 832.
 - 12 揭新明, 王 媚, 李荣滔. 中老年人高血压患者血清矿物元素的变化和意义. 微量元素与健康研究, 1998, 15(4): 20~ 21.
 - 13 沈玉华, 杨展澜, 吴瑾光. FTIR 法研究固态羟基磷灰石与牛血清蛋白质的相互作用. 98 中国材料研讨会论文摘要集(下). 北京. 621~ 622.
 - 14 张栖衡主编. 生物化学. 北京: 北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社, 1995.

Adsorption of Substances in Human Serum on Mineral Dusts

Zhang Baoshu¹⁾, Dong Faqin¹⁾, Deng Jianjun²⁾, Li Guowu¹⁾

(1 Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002;

2 Mianyang No. 404 Hospital, Mianyang 621000)

Key words: mineral dust; human serum; adsorption; biological macromolecule; IR spectra

Abstract

The adsorption of substances in human serum on mineral dusts was studied by measuring the composition of the serum after the adsorption and using infrared spectra. The results suggest that the adsorption of substances in human serum on mineral dusts is selective and that the adsorbed substances are mostly biological macromolecules in the serum, such as protein and lipids. Infrared spectra have shown that the adsorption mechanism is mainly physical adsorption and that there is possibly chemical adsorption. The adsorption selectivity of biological macromolecules on varying minerals in the serum is mainly related to the structure and surface activity of the minerals. On the other hand, the cationic exchange and dissolution of mineral dusts occur in the human serum to some extent.