

文章编号: 1000-6524(2003)04-0386-05

天然蛇纹石活性机理初探

李学军¹, 王丽娟², 鲁安怀², 王长秋²

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 通过对蛇纹石化学成分、晶体结构及键性的分析, 将蛇纹石的活性基团划分为5类, 即不饱和 Si—O—Si 键、O—Si—O 键、含镁键类、羟基和氢键, 并详细介绍了各类活性基团的特征, 尤其对硅氧四面体悬挂键做了介绍。指出正是这些活性基团的存在使蛇纹石具有很高的化学活性和生物活性。纤蛇纹石是一维纳米纤维矿物, 易进入生物细胞, 并释放出 OH⁻、Mg²⁺、SiO₂ 及 Ni²⁺ 等, 同时不饱和 O—Si—O 键发生断裂形成游离氧, 由纤蛇纹石形成的这种碱性氧化溶液会严重影响生物机体的正常工作, 并使其产生各种病变。

关键词: 蛇纹石; 活性基团; 悬挂键; 纤蛇纹石; 机理

中国分类号: P578.964

文献标识码: A

A discussion on activation mechanism of atom groups in serpentine

LI Xuejun¹, WANG Lijuan², LU Anhuai² and WANG Changqiu²

(1. Faculty of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: According to the characteristics of serpentine in such aspects as its chemical composition, crystal structure and chemical bond, the authors have divided the activated atom group in serpentine into five classes, i. e. unsaturated Si—O—Si, O—Si—O, OH—Mg—OH(O), OH⁻, and O—H—O. With these unsaturated chemical bonds, serpentine is of high chemical activity and biological activity. Chrysotile can easily enter the cell of organism because of its nature of one-dimensional nanometer-sized silk. When chrysotiles act with body fluid, they release OH⁻, Mg²⁺, SiO₂, Ni²⁺, O and some other components, forming an alkaline oxidizing environment in the body, which seriously interferes with the role of cells, and results in various diseases of the organism.

Key words: serpentine; activated atom group; pensile bond; chrysotile; mechanism

利用天然环境矿物材料治理污染是天然自净化功能的充分体现, 且具有“零排放”和“零废料”的特点, 有重要的环保意义。天然环境矿物材料环境属性和基本性能的研究, 能为环境治理提供理论依据, 也是污染物处理的关键所在(鲁安怀, 1999, 2001)。许多矿物学家认识到天然蛇纹石有很高的活性, 属于天然环境矿物材料, 能够在环境治理上发挥作用(江绍英, 1987; Oppara *et al.*, 1990; Jinadass, 1991; 杨智宽, 1997; 郭继香等, 2000; 付松波等, 2002)。但鉴于对蛇纹石活性基团了解不够, 目前利用蛇纹石处理工业废水还处在实验阶段。笔者从蛇纹石的化学成分和晶体结构出发, 对其活性基团进行分类, 并对其活性机理展开讨论, 以期充分发挥蛇纹石环境属性功能, 并为纤蛇纹石致病机理的研究提供理论依据。

1 蛇纹石的晶体结构

蛇纹石分为利蛇纹石、叶蛇纹石和纤蛇纹石3类, 其理想分子式为 Mg₆(Si₄O₁₀)(OH)₈, 少量的 Mg²⁺ 可被 Ni²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Cr³⁺ 等金属离子置换。它是 1:1 型三八面体层状硅酸盐, 即其结构单元层由硅氧四面体的六方网层(T 层)与氢氧镁石的八面体层(O 层)按 1:1 结合而成。其中硅氧四面体连接成网状(Si₂O₅)_n, 在层中所有四面体都朝向一方, 与氢氧镁石层相连; 氢氧镁石层由 Mg—O₂(OH)₄ 组成八面体层, 一个方向上每 3 个羟基中 2 个被硅氧四面体角顶的活性氧替代。两层的大小不同, 氢氧镁石层为 0.54nm × 0.93nm, 硅氧四

收稿日期: 2003-04-30; 修订日期: 2003-07-29

基金项目: 国家重大基础研究专项资助项目(2001CCA02400); 国土资源部专项研究计划资助项目(2001003)

作者简介: 李学军(1967-), 男, 博士研究生, 讲师, 矿物学、岩石学、矿床学专业。

面体层为 $0.50 \text{ nm} \times 0.87 \text{ nm}$, 使结构单元层发生弯曲(王濮等, 1984; 江绍英, 1987), 纤蛇纹石卷曲成管状。蛇纹石的断裂面上存在不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 、含镁键等, 这些不饱和键构成了蛇纹石的活性基团。活性基团的大量存在使蛇纹石具有很高的化学活性。

2 活性基团的种类及特征

Mellini 认为, 蛇纹石结构中四面体层内主要是共价键的作用, 八面体层内主要是离子键的作用; 四面体层与八面体层之间的连结为离子键力, 它比八面体层内的离子键力还要弱, 也就是说桥氧的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基本上是共价性的, 活性氧的 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 有共价键和离子键双重特性, 即与八面体中的阳离子 M 结合的键基本上是离子性的, 键弱, 而与四面体中阳离子 Si 结合的键具共价性, 键强, 接近桥氧与 Si 的键(彭同江等, 1995)。笔者结合前人研究, 根据蛇纹石的化学成分、晶体结构等特点, 对构成蛇纹石活性基团的各种化学键及化学元素的性质进行了分析, 将蛇纹石的活性基团分为 5 类: 不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 、含镁键类、羟基和氢键。

2.1 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键

该键存在于蛇纹石硅氧四面体层中, 为共价键。根据价电理论和杂化轨道理论, 在形成硅氧四面体时, 硅原子外层轨道中 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道重新组合成能量相等的 sp^3 杂化轨道。4 个等价 sp^3 杂化轨道和 4 个氧原子的 p 轨道形成 4 个等价的 σ 键, 从而形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 。其中各个 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键角理论值为 109.5° , $\text{Si}-\text{O}$ 平均距离为 0.162 nm , $\text{O}-\text{O}$ 平均距离为 0.264 nm (王濮等, 1984)。

不饱和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键上的氧有两种。当氧为桥氧时, 氧与硅的共价键断裂后, 氧会有 1 个未偶电子; 若为活性氧, 氧与镁的离子键断裂后, 氧会呈 O^- 。两种情况下的不饱和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键都具活性, 但前者活性要大。 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键中硅

原子体积大, 取代基难屏蔽硅原子, 试剂易进攻硅氧键。另外, 硅原子易极化, 呈正电性, 同时硅氧键极性很大, 电负性差为 1.6, 电离度为 35%(罗巨涛等, 1999), 该键易发生断裂, 可产生出两种游离氧: $\text{O}^{\bullet -}$ 和 $\text{O}(\bullet)$ (表示有 1 个未偶电子)。它们有很高的氧化性, 极易与周围的物质发生反应。金属离子与氧离子相互极化强烈, 易形成共价键型的高氧化态氧化物, 如 V_2O_5 、 CrO_3 、 MoO_3 和 Mn_2O_7 等。蛇纹石不饱和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键上脱离出的 $\text{O}^{\bullet -}$ 或 $\text{O}(\bullet)$ 几乎都可以与周围的物质发生氧化还原反应, 如使不饱和脂肪酸过氧化等, 因而不饱和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键是一种具有很高活性的基团。

2.2 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键

该键与 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键一起存在于蛇纹石硅氧四面体层中, 为共价键, 其中氧原子的两个 p 轨道分别与两个等价 sp^3 杂化轨道结合形成两个等价的 σ 键。所有硅氧四面体连接成网状且其活性氧都朝向一方。笔者计算出 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角值为 141° , $\text{Si}-\text{Si}$ 平均距离为 0.305 nm 。这种不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键具有特殊的化学性质和键性。

2.2.1 悬挂键

悬挂键是 4 个 sp^3 杂化轨道中的 1 个空轨道, 其他 3 个轨道把表面原子与体相结合。不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键就是一种悬挂键。在蛇纹石断裂面上, 由于表面硅原子周围缺少相邻原子, 就形成许多悬挂键。该键只有 1 个未饱和电子, 既可以给出 1 个电子, 也可以接受 1 个电子, 即容易与其他原子相结合而稳定下来, 从而具有很高的化学活性(吴清辉, 1991)。由于离子化合物表面离子键性完全相同, 无方向性, 也无产生键合的原子轨迹, 价键电子合成既没有配对, 也没有饱和, 即在电性能上是不稳定的, 因而悬挂键概念仅适用于共价化合物。笔者认为蛇纹石的悬挂键仅与硅氧四面体层有关(表 1), 氢氧镁石层上不存在悬挂键, 彭同江等(2000)将氢键和 $\text{Mg}-\text{O}$ 键归为悬挂键似显不妥。硅氧四面体层上的一个硅原子可能产生 1~3 个悬挂键(表 1)。

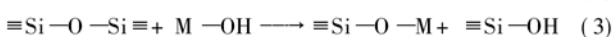
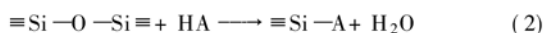
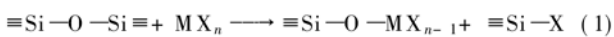
表 1 蛇纹石硅氧四面体层表面的悬挂键

Table 1 Pensile bond on the surface of $\text{Si}-\text{O}$ tetrahedron in serpentine

方向	1 个硅原子产生的断裂键数	表面硅原子密度/ nm^2	1 nm^2 的断裂键数	断裂键相对密度
// (001)	3	9.32	27.96	1.00
// (100)	1 或 2	2.58	2.58 或 5.16	0.09 或 0.18
// (010)	1	5.38	5.38	0.19

2.2.2 化学性质

不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键与 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键一样, 对试剂十分敏感, 易发生断裂。当硅原子与外界物质发生反应时, 可利用 $3d$ 轨道来提高原子价态, 如与卤化物、酸和碱等化合物的作用, 其化学反应式为



其中 X 为卤族元素, A 为阴离子, M 为金属离子。这些反应可生成有机硅键($\text{Si}-\text{Cl}$ $\text{Si}-\text{OH}$ 等)(吴清辉, 1991)。由此可见, 不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键中的 Si 不仅可以置换污水中的金属离子和正络离子团, 还可以吸附阴离子(如氟离子等)和阴离子团, 使其固着在矿物表面。

2.3 羟基(OH^-)

羟基存在于蛇纹石晶体结构中的氢氧镁石八面体层中, 分为内、外羟基。1 个内羟基存在于八面体层底部, 即朝向硅

氧四面体层的方向,3个外羟基存在于八面体层顶部,因此蛇纹石含有大量 OH^- 。氢和氧的电负性差值为1.35,小于1.7, $\text{O}-\text{H}$ 键为极性共价键。羟基有很强的化学活性,其中氢原子具有与电负性较大的原子(如F、O、N)以共价键结合的倾向; OH^- 的存在使含蛇纹石的溶液呈碱性,也正是这些羟基使蛇纹石具有较强的耐碱性,但耐酸性极差; OH^- 还易与溶液中的重金属离子结合,发生沉淀反应,或以离子键的形式将重金属离子固着在矿物表面; OH^- 还可以与阴离子发生置换反应,尤其可以被氟离子替代,蛇纹石最高可含氟3%(罗巨涛,1999);羟基为负诱导基团,它吸引电子的能力比氢原子强,这种诱导效应在有机分子中普遍存在,如纤蛇纹石的羟基与致癌的多环芳烃(PAH)分子结合(万朴,2002)等。

2.4 含镁键类

$\text{OH}-\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{OH}-\text{Mg}-\text{OH}$ 键存在于蛇纹石晶体结构中四面体层与八面体层之间或仅在八面体层内。镁原子和氧原子的电负性差值为2.3,在一定条件下相互接近时,发生电子转移,通过静电引力结合形成离子键。由于离子键具有极性,不具饱和性和方向性,使得一个离子在一定的外界条件下,只要空间允许,可以同时和若干个异号离子在任何方向结合。蛇纹石中的 Mg^{2+} 与氧和羟基是六次配位,镁离子半径为0.072 nm,与其离子半径相似的有 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sc^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 等(浙江大学普通化学教研组,1981;吴清辉,1991;彭同江,2000),这些离子可以从配位八面体中置换出 Mg^{2+} ,置换出的 Mg^{2+} 又可与溶液中的其他阴离子或阴离子团相结合。另外,卤素也可以替代羟基,与镁形成配位八面体,将卤素固着在蛇纹石上。

2.5 氢键

蛇纹石的基本单元结构层之间以氢键相连。蛇纹石羟基中氢与氧以共价键结合,氢原子分布在羟基外层,氢核几乎裸露,这种裸露的氢核很小,具有不带内层电子和不易被其他原子的电子云排斥的特点,因此它吸引了硅氧四面体层中桥氧的独对电子云而形成氢键。其结构式为 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$,点线表示氢键。这种裸露的氢核除了吸引氧原子外,还可吸引其他电负性较大的原子和原子团,如F、N和Cl等,体现出一定的化学活性。氢键的强度和分子间力具有相同数量级,但分子间若有氢键存在,将大大加强分子间的结合力。能够形成氢键的物质相当广泛, HF 、 H_2O 、 NH_3 、无机含氧酸、羧酸、醇、胺以及和生命有关的蛋白质等许多物质中都存在氢键(浙江大学普通化学教研组,1981),纤蛇纹石纤维管外壁羟基层上的氢会对这些物质性质有一定的影响。

3 活性机理讨论

3.1 活性基团的化学活性

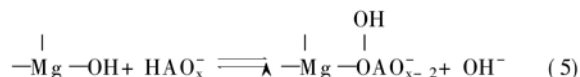
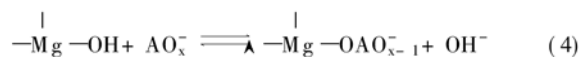
蛇纹石活性基团的化学活性主要表现在对重金属离子和阴离子(团)的吸附作用以及对有机物的吸附和催化分解作用上。蛇纹石的活性基团含量与活性呈正比。

3.1.1 对重金属元素的吸附

杨智宽(1997)做了蛇纹石吸附 Cu^{2+} 的实验,发现蛇纹石粒度越细,吸附率越高;在中性或微碱性条件下,吸附率最高。显然,粒度越细,活性基团的含量越高;在中性和微碱性时,活性基团最活跃。郭继香等(2000)做了蛇纹石吸附多种重金属离子实验,发现:在常温、中性条件下,要使金属离子去除率(D)达90%以上, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 需1/3 h, Cd^{2+} 需2 h,而 Ni^{2+} 需6 h;蛇纹石用量对 $D_{\text{Cu}^{2+}}$ 和 $D_{\text{Fe}^{3+}}$ 影响不大,较少的用量就能使吸附达到稳定;而随用量加大, $D_{\text{Pb}^{2+}}$ 和 $D_{\text{Ni}^{2+}}$ 先增大后趋于平衡,直到蛇纹石用量是对 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的2倍时, $D_{\text{Cd}^{2+}}$ 才达到99.6%;蛇纹石对 $D_{\text{Cu}^{2+}}$ 、 $D_{\text{Fe}^{3+}}$ 和 $D_{\text{Pb}^{2+}}$ 的影响几乎与pH值无关,而当 $\text{pH}=2\sim 3$ 时, $D_{\text{Ni}^{2+}}$ 和 $D_{\text{Cd}^{2+}}$ 急剧增大,在 $\text{pH}=6\sim 8$ 时,去除效果最好。笔者认为这种结果主要是由氢氧化物溶度积影响造成的。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积小,常温下分别为 2.2×10^{-20} 、 4×10^{-38} (它们沉淀时的pH值分别为4.67和1.87)(浙江大学普通化学教研组,1981),在酸性溶液中能形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,几乎完全去除 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 。而其他氢氧化物的溶度积则远大于它们, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 要在中、弱碱条件下,溶液中 OH^- 增多时,才能沉淀完全,完全去除 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 。蛇纹石用量的加大实质上是增加了溶液中 OH^- ,有利于重金属离子的沉淀。常温下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶度积要比 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的小1个数量级(浙江大学普通化学教研组,1981),而酸-中性条件下 Ni^{2+} 的去除率却不如 Cd^{2+} (郭继香等,2000),原因有待进一步研究。

3.1.2 对阴离子(团)的吸附

蛇纹石对阴离子(团)的吸附主要通过4种活性基团(OH^- 、氢键、不饱和和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和含镁键类)的作用来实现的。前人发现可以利用蛇纹石对含氟高的水进行降氟处理(Oppara *et al.*, 1990; Jinadass, 1991; 付松波等, 2002),因为在一定条件下,蛇纹石表面的羟基可以被卤素(F、Cl等)或含氧阴离子替代,与镁形成配位八面体,将氟离子等以离子键的形式固着在矿物上;纤蛇纹石的外柱表面分布的氢键层具有很高的活性,这种裸露的氢核能吸附O、F、N、Cl等电负性较大的原子及原子团;不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键通过公式(1)和(2)的反应来实现对卤素和阴离子(团)的吸附;蛇纹石对含氧阴离子团的吸附可以通过以下反应(牟保磊,1999)实现:



其中A代表As、V、Cr和Mn等。通过上述反应,蛇纹石可吸附含砷等阴离子团(H_2AsO_4^- 、 VO_3^- 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ 和 MnO_4^- 等)。

3.1.3 对有机物的吸附和催化分解

根据悬挂键的特点,硅原子不仅可以得到电子,还可以失去电子。只要条件允许,不仅可以生成有机硅化合物的特性键和基本键: $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{Cl}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{C}$ 键等,还可以与

各种不同取代基形成有机硅化合物,如烷基硅烷。

蛇纹石进入水溶液中,纤维外表面羟基层中 OH^- 的微量溶解使溶液呈碱性。水中的有机污染物,如敌百虫、二溴磷、蝇毒磷、氨基乙二酰、茅草枯、倍硫磷和亚硝氨类等,在碱性条件下,能够加速分解和水解,降低毒性,甚至分解为无毒物质(依兹麦罗夫,1989)。另外,纤蛇纹石的 OH^- 可以与多环芳烃(PAH)分子结合,达到吸附的目的,但这种吸附产物一旦进入人体即具致癌性(万朴,2002)。

3.2 活性基团的生物活性

纤蛇纹石具有一维纳米纤维特性,即小尺寸效应、高比表面积和晶格弯曲(彭同江等,2000)。笔者认为携带有上述各种活性基团的纳米材料,具有高生物活性(毒性和致癌性)。当纤蛇纹石纤维晶格上的一个原子脱离后,它周围的原子会失去平衡态,晶格弯曲使得平衡态难以恢复,使不饱和和键会有更大的机会参与反应;纤蛇纹石纤维的高比表面积($56.7\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$)(彭同江等,2000)会使活性基团的相对数量增加,从而增大活性;小尺寸效应使纤蛇纹石纤维有非常好的柔韧性和抗拉强度,很容易进入生物细胞,让各种活性基团在细胞中发挥作用。水溶液中,纤蛇纹石纤维外柱表面的氢氧镁石八面体层溶解出 OH^- 和 Mg^{2+} 形成碱性环境,使得纤蛇纹石极易与酸性体液发生反应。另外,纤蛇纹石纤维内柱表面和两端端面上的不饱和 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键发生断裂时,会形成游离的 $\text{O}^{\bullet-}$ 和 O^{\bullet} (表示含有未偶电子),它们都具有很高的氧化性。此外,纤蛇纹石在机体中溶解还会释放出 SiO_2 及 Ni^{2+} 等阳离子。这种含有大量 Mg^{2+} 、 SiO_2 及 Ni^{2+} 等阳离子的碱性氧化环境会影响生物机体的正常工作,其表现如下:①对蛋白质、DNA等大分子的影响。在碱性氧化环境下,蛋白质在复性时可能造成二硫键的错配,得不到天然构象,丧失功能活性,如 pH 值的改变会影响酶分子的构象,使大量的酶(适合于 pH 在 1.5~7 之间)变形而失去活性,同时会影响底物、ES 活性复合物的离解状态;溶液的 pH 和 Mg^{2+} 离子强度的改变会使 DNA 变性,从而影响 DNA 的复制,如在系统中存在真核 DNA 聚合酶的抑制剂或抗体时,真核细胞复制会显著放慢甚至停止(孙志贤,1995)。②对细胞功能必需元素的影响。 Mg^{2+} 含量的增加抑制了酶的活性,如 NADP^+ 合成酶, Mg^{2+} 在 $(5\sim 10)\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时有激活作用,但在 $30\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时,酶活性下降(孙志贤,1995); Mg^{2+} 含量的陡然增加也会影响氨基酸链的折叠,因为在 TF IIIA 的单个指区中, Zn 对合成的氨基酸链的折叠是必需的,而镁 ($3s^2$) 和锌 ($3d^{10}4s^2$) 的原子和离子半径相近,使二者发生置换反应;由于 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 更易在氧化硅上吸附和沉淀,当硅氧四面体层裸露(即形成非晶质硅氧化物外壳)时,细胞质 Ca^{2+} 浓度会发生变化,从而影响 Ca^{2+} 对细胞功能的调节功能;在碱性氧化环境下, Fe 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在非晶质硅氧化物外壳上能形成络合物 $\text{MO}_2\text{Si}(\text{OH})_3^+$ 或螯合物 $\text{MO}_2\text{Si}(\text{OH})_2^0$ 、 $\text{M}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_2^0$ 并被吸附,使这些细胞功能必需的元素浓度发生变化(王华东等,1992);纤蛇纹石纤维中含有少量的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等金

属离子,溶于体液中后,很容易引起脂质过氧化,尤其 Fe 若在不应该的地方出现,如铁离子附在膜脂上,会发生脂质过氧化,造成意外的损伤(孙志贤,1995)。③对细胞内自由基的影响。游离的 $\text{O}^{\bullet-}$ 和 O^{\bullet} 都含有未偶电子,进入体液后是较强的化学活性自由基,极易与周围的分子发生反应;另外,在纤维的非晶质硅氧化物外壳上,存在有不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键形式的悬挂键(有一个独对电子),很容易与含未偶电子的生物自由基以共价键连接,影响生物自由基参与机体生理代谢和生物合成,影响天然杀伤细胞利用生物自由基杀伤肿瘤细胞;纤蛇纹石可以诱导鼠齿槽巨噬细胞和生命体系中产生 NO^{\bullet} 生物自由基使细胞受损和感染(安德森等,1989;王华东等,1992;孙志贤,1995)。④对细胞代谢功能的影响。难溶的硅氧四面体层残留在纤维的表面和纤维之间,表现出硬直性和刚性特征,当纤维长度为 $500\sim 800\text{ nm}$ 时,体液无法将其排除体外,其残留体内表现出极强的致癌性;进入体液中的纤维在不同的时间段和部位,其表面电性不同,也会影响细胞正常代谢(王濮等,1984;江绍英,1987;彭同江等,1995)。

在活性基团作用下,纤蛇纹石纤维毒性和致癌性具体表现有:可致 HEL 细胞染色体畸变率和姊妹染色单体交换率高;可使巨噬细胞发生毒性变化,即细胞体积增大,聚集成团,形态不规则,出现梭形细胞,细胞核出现疏松,固缩甚至溶解,只剩网状结构,细胞浆变浅,胞浆内出现吞噬颗粒,细胞膜不完整等(Quinlan *et al.*, 1998;樊晶光等,1999;邓建军等,2000)。

4 结 语

蛇纹石的活性基团是其化学和生物活性的物质基础,不同的活性基团对不同重金属离子的吸附作用不同;对阴离子(团)的吸附、对有机物的吸附和催化分解,主要通过 OH^- 、氢键、不饱和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和含镁键类 4 种活性基团的作用来实现。除氢键外的活性基团都能使纤蛇纹石纤维具有高的生物活性,即生物毒性和致癌性,但纤蛇纹石纤维的氢键层对电负性大的阴离子(团)的吸附作用和对某些含氢键的有机物的影响也不容忽视。含未偶电子的氧、含悬挂键的硅和纤维管外柱表面上的羟基面活性最强。

目前,人们已开始研究纤蛇纹石表面安全改造剂(柠檬酸铝、混合稀土和亚硒酸钠)(樊晶光等,1999),但由于未考虑纤蛇纹石的纳米特性,因而不能完全消除它的生物活性。尽管如此,蛇纹石在环境治理领域仍将有很大的应用前景。对蛇纹石表面活性基团的研究,有助于了解蛇纹石的活性机理,提高蛇纹石活性的利用率,同时促进吸附剂再生的研究及抑制剂的研制工作。

References

- Anderson M A and Ruben A J (translated by LIU Liansheng and ZHANG Zhengbin). 1989. Adsorption Chemistry of Aqueous Solution - Adsorption of Inorganic Substance on the Solid - Liquid Inter-

- face [M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- DENG Jianjun, DONG Faqin, PU Xiaoyun, *et al.* 2000. Study on the effect of chrysotile asbestos on rabbit pulmonary alveolar macrophages injury in vitro [J]. *Acta Academiae Medicinae Militaris Tertiae*, 22(12): 1 170~ 1 173 (in Chinese with English abstract).
- FAN Jingguang, WANG Qi'en and LIU Shijie. 1999. Genotoxicity of chrysotile and inhibitory effects of three chemicals [J]. *Carcinogenesis Teratogenesis and Mutagenesis*, 11(1): 25~ 28 (in Chinese with English abstract).
- FU Songbo, SUN Dianjun, SONG Li, *et al.* 2002. Study on effect of defluoridation by serpentine - A new drinking water defluoridation [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 21(4): 306~ 308 (in Chinese with English abstract).
- GUO Jixiang and YUAN Cunguang. 2000. Study of adsorption of heavy metals in wastewater by serpentine [J]. *Fine Chemicals*, 17(10): 586~ 589 (in Chinese with English abstract).
- Izmelov. 1989. *Common Contaminations in Surroundings (3, 4)* [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press(in Chinese).
- JIANG Shaoying. 1987. *Mineralogy and Capability Testing on Serpentine* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Jinadass K B P N. 1991. Use of serpentinite in the defluoridation of fluoride-rich drinking water [J]. *Int. J. Environ Stud.*, 37(1~ 2): 43~ 45.
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental minerals to the treatment of contaminated oil, water and air [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4): 292~ 300 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: Natural self-purification of inorganic minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381 (in Chinese with English abstract).
- LUO Jutao and JIANG Weili. 1999. *Trimming the Textile with Organic Silicon and Fluorine* [M]. Beijing: Chinese Textile Industry Press. 63~ 79(in Chinese with English abstract).
- MOU Baolei. 1999. *Element Geochemistry* [M]. Beijing: Peking University Press(in Chinese with English abstract).
- Oppara O B V, Meenakshi S and Karthikeyan G. 1990. Nalgonda technique of defluoridation of water [J]. *Indian J Environ Prot*, 10(4): 292~ 294.
- PENG Tongjiang, DONG Faqing, LI Guowu, *et al.* 2000. Nanostructure effect and bio-activity of chrysotile asbestos [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(3): 280~ 286 (in Chinese with English abstract).
- PENG Tongjiang and WAN Pu. 1995. A study on the interface phase of chrysotile asbestos fibers [J]. *Journal of Southwest Institute of Technology*, 1(4): 31~ 36 (in Chinese with English abstract).
- Quinlan T R and Berube K A. 1998. Mechanisms of asbestos-induced nitric oxide production by rat alveolar macrophages in inhalation and in vitro models [J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 24(5): 778~ 788.
- Research Group of General Chemistry in the Zhejiang University. 1981. *General Chemistry* [M]. Beijing: High Education Press, 94~ 107 (in Chinese).
- SUN Zhixian. 1995. *Theory and Technique of Contemporary Biochemistry* [M]. Beijing: Press of Military (in Chinese with English abstract).
- WAN Pu. 2002. Structural adjustment of serpentine asbestos industry in China and its development [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 29: 8~ 12 (in Chinese with English abstract).
- WANG Huadong, HAO Chunxi and WANG Jian. 1992. *Arsonium in Environment* [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press (in Chinese with English abstract).
- WANG Pu, PAN Zhaolu and WENG Lingyu. 1984. *Systemic Mineralogy (middle part)* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- WU Qinghui. 1991. *Surface Chemistry and Multiphase Catalyze* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 144~ 149 (in Chinese with English abstract).
- YANG Zhikuan. 1997. Study on disposing of wastewater containing copper by serpentine [J]. *Environmental Science and Technique*, (2): 17~ 19 (in Chinese).

附中文参考文献

- 安德森 M A, 鲁宾 A J, 刘莲生, 张正斌译. 1989. *水溶液吸附化学——无机物在固液界面上的吸附作用* [M]. 北京: 科学出版社.
- 邓建军, 董发勤, 蒲晓允, 等. 2002. 纤状蛇纹石石棉对兔肺泡巨噬细胞影响的体外研究 [J]. *第三军医大学学报*, 21(4): 306~ 308.
- 樊晶光, 王起恩, 刘世杰. 1999. 温石棉的遗传毒性及三种化合物的阻断作用 [J]. *癌变·畸变·突变*, 11(1): 25~ 28.
- 付松波, 孙殿军, 宋丽, 等. 2002. 新型饮水除氟剂蛇纹石降氟效果研究 [J]. *中国地方病学杂志*, 21(4): 306~ 308.
- 郭继香, 袁存光. 2000. 水处理技术蛇纹石吸附处理污水中重金属的实验研究 [J]. *精细化工*, 17(10): 586~ 589.
- 江绍英. 1987. *蛇纹石矿物学及性能测试* [M]. 北京: 地质出版社.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 292~ 300.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 罗巨涛, 姜维利. 1999. *纺织品有机硅及有机氟整理* [M]. 北京: 中国纺织工业出版社, 63~ 79.
- 牟保磊. 1999. *元素地球化学* [M]. 北京: 北京大学出版社.
- 彭同江, 万朴. 1995. 纤蛇纹石石棉纤维的界面相研究 [J]. *西南工学院学报*, 1(4): 31~ 36.
- 彭同江, 董发勤, 李国武, 等. 2000. 纤蛇纹石石棉的纳米效应与生物活性 [J]. *岩石矿物学杂志*, 19(3): 280~ 286.
- 孙志贤. 1995. *现代生物化学理论与研究技术* [M]. 北京: 军事医学科学出版社.
- 万朴. 2002. 我国温石棉-蛇纹石工业及其结构调整与发展 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 29: 8~ 12.
- 王华东, 郝春曦, 王建. 1992. *环境中的砷* [M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 王濮, 潘兆麟, 翁玲玉. 1984. *系统矿物学[中]* [M]. 北京: 地质出版社.
- 吴清辉. 1991. *表面化学与多相催化* [M]. 北京: 化学工业出版社, 144~ 149.
- 杨智宽. 1997. 用蛇纹石处理含铜废水的研究 [J]. *环境科学与技术*, (2): 17~ 19.
- 依兹麦罗夫 H. 1989. *环境中常见污染物(第3辑、第4辑)* [M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 浙江大学普通化学教研组编. 1981. *普通化学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 94~ 107.