

硅灰石在氨基酸水溶液中的 电化学及溶解作用研究*

李国武 董发勤 彭同江 万 朴 宋功保

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002)

主题词 硅灰石 氨基酸 电化学 溶解作用

提 要 在模拟人体温度 37℃条件下, 进行硅灰石纤维粉尘与氨基酸作用的实验研究, 测定在 72 h 内溶解过程中 pH 值和电导率(κ)的变化。结果表明, 硅灰石纤维矿物在氨基酸中发生的溶解作用与酸的性质有关, 酸性氨基酸对矿物的溶解能力最强, 中性次之, 碱性最弱。硅灰石在酸性和碱性氨基酸中 8 h 左右出现溶解饱和点, 而在中性氨基酸中 72 h 内无溶解饱和点, 溶解度具有随时间的增加而呈线性增长的趋势。硅灰石的这种溶解特征表明, 硅灰石在近中性的体液中中长期耐久性不高, 金属离子能被氨基酸所活化和迁移, 溶解过程中金属离子与氨基酸发生的有机配合反应对氨基酸结构产生一定的破坏, 有可能是导致正常的蛋白质受破坏的原因之一。

硅灰石是被 IARC(国际癌症研究所, 1987) 专家会议列为具有潜在致癌作用的矿物纤维之一。它具有强的生物活性, 但耐酸碱性能差, 在有机酸中易溶解^[1]。目前, 对矿物纤维粉尘在人体内发生怎样的化学变化, 还未完全认识清楚。活体细胞实验表明, 纤维矿物粉尘对细胞的破坏是一种膜损伤作用^[2,3], 矿物粉尘在与生物体内细胞的作用过程中, 粉尘与细胞膜蛋白质中氨基酸发生的化学作用可能是导致细胞损伤的重要原因之一。另一方面, 纤维在人体中的耐久性也是评价纤维粉尘不同生物活性的一项重要指标。本项实验研究是纤维状硅灰石粉尘的体外实验研究, 通过测定纤维矿物粉尘与氨基酸作用的电化学变化, 研究纤维硅灰石在氨基酸水溶液中的溶解性及矿物-氨基酸配合作用, 并通过相应的红外光谱研究, 探讨其对氨基酸的破坏作用。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

样品为吉林盘石的纤维状硅灰石, 原样经陶瓷研磨机研磨至 200 目, 经 X 射线分析硅灰石纯度达 98% 以上。硅灰石在蒸馏水(40℃)中的性质为: pH= 8.75, 电导率(κ)= 1.34×10^2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。氨基酸分别选取性质为酸性的 L- 谷氨酸(P^I 3.22) 近中性的 L- 缬氨酸(P^I 5.96) 和碱性的 L- 赖氨酸(P^I 9.74), 试剂为上海康达氨基酸厂生产的层析纯试剂。

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号: 49502025)的资助

第一作者简介 李国武, 男, 1964 年生, 硕士, 副研究员, 矿物学专业。

收稿日期 1999-12-21, 改回日期 2000-06-20

1.2 实验方法

称取硅灰石矿物 0.5 g, 分别置于 25 ml 质量分数分别为 1% 的谷氨酸 5% 的缬氨酸和 3% 的赖氨酸水溶液中。为了模拟人体温度条件, 实验在恒温水浴振荡器中恒温 37 °C 条件下进行, 并以 160 r/s 的转速振荡, 分别在 1、2、4、8、16、24、48、72 h 时间间隔内测定其反应溶液的 pH 值和电导率, 结果见表 1。72 h 后用定量滤纸过滤, 分别将滤液和矿物残渣在 37 °C 烘箱中烘干, 得到滤液干燥物和反应残余物, 对其做红外光谱分析。

表 1 硅灰石在氨基酸水溶液中的电化学参数及溶解度 (37 °C)

Table 1 Electrochemical parameters and solubilities of wollastonite in amino acid aqueous solution (37 °C)

t/h	电化学参数及溶解度								
	谷氨酸			缬氨酸			赖氨酸		
	κ	pH 值	溶解度	κ	pH 值	溶解度	κ	pH 值	溶解度
0	0.41	3.32		0.02	6.40		1.15	9.98	
1	2.50	4.16	4.83	0.32	7.58	0.69	1.45	9.58	0.69
2	3.40	4.65	6.91	0.80	7.82	1.80	1.50	9.55	0.81
4	4.45	4.97	9.34	0.96	7.85	2.17	1.76	9.52	1.41
8	5.00	6.28	10.61	1.05	7.90	2.38	1.75	9.55	1.39
16	5.20	7.72	11.07	1.25	7.98	2.85	1.76	9.54	1.41
24	5.20	7.95	11.07	1.30	8.06	2.96	1.80	9.54	1.50
48	5.20	8.14	11.07	1.55	8.15	3.53	1.75	9.53	1.39
72	5.10	8.20	10.84	1.75	8.27	4.00	1.85	9.53	1.62

κ 单位: $10^3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 溶解度单位: $10^{-3} \text{mol} / \text{dm}^3$

测试条件: 37 °C 条件下用 PHS-25A 数字 pH 计和 DDS-11C 型电导率仪测定;

测试者: 李国武, 董发勤。

2 结果与讨论

2.1 硅灰石粉尘在氨基酸+ H₂O 体系中的电化学

pH 值是溶液中 H⁺ 离子浓度变化的表现, 溶解过程中的 pH 值变化与硅灰石的溶解有关, 在 72 h 内硅灰石在各种氨基酸中的变化明显不同(图 1)。在中性和碱性氨基酸中, pH 值的变化主要集中在前 4 h 内, 以后趋于稳定; 碱性氨基酸溶液向酸性方向移动; 而在酸性氨基酸中 16 h 内从酸性逐步变为碱性, 并趋于平缓, 与中性氨基酸处于同一 pH 值位置。

溶液的电导率 κ 取决于金属离子在氨基酸水溶液中的溶解浓度, 标志着溶解过程中的有机配合作用平衡^[5]。在不同性质的氨基酸中, 其变

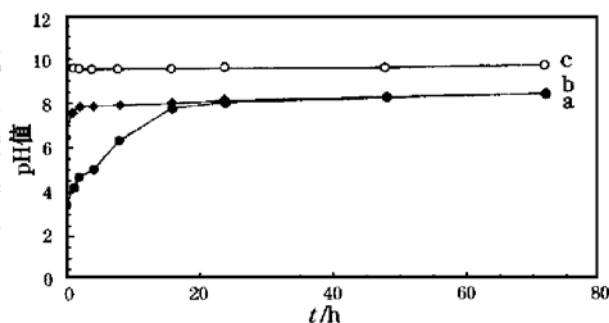


图 1 硅灰石与氨基酸作用过程中 pH 值变化图

Fig. 1 The variation of pH in the process of wollastonite/ amino acid interaction

a—谷氨酸; b—缬氨酸; c—赖氨酸(根据表 1 的数据作图)

化趋势不同(图 2)。

在酸性的谷氨酸水溶液中, 由于硅灰石在水溶液中的 pH 值远大于谷氨酸的等电 pH 值, 谷氨酸向阴离子方向电离, 并脱氨基形成不饱和羧酸衍生物, 硅灰石在水中电离的 Ca^{2+} 离子与有机酸根形成有机配合物, 从而使硅灰石进一步溶解, 从电导率和 pH 值的变化特点看, 谷氨酸对硅灰石的溶解能力较强, 整个反应过程持续 16 h 才基本完成, 在 16 小时后电导率和 pH 值几乎保持不变, 最终产物为非晶质的胶状物。

由于缬氨酸的等电 pH 值接近于中性, 在水溶液中可电离出 H^+ 和 OH^- 离子, 硅灰石的加入使溶液偏碱性, 氨基酸向酸性方向电离^[6], 随着溶液中 H^+ 离子的增加, 对硅灰石的溶解能力加强, 金属 Ca^{2+} 离子进入溶液使电导率增加, 由于中性氨基酸的离解又控制了溶液中 OH^- 与 H^+ 的浓度, 使得溶解变得缓慢, pH 值的变化不是十分明显; 另一方面, 金属离子与缬氨酸形成有机配合物, 使溶解反应得以持续进行, 因此, 电导率随时间的增加而增加(图 2)。

在硅灰石-赖氨酸溶液中, pH 值接近于赖氨酸的等电点, 赖氨酸溶解度最小, 并电离为偶极离子^[6], 与硅灰石的反应较弱, 表现为在溶液中的 pH 值和电导率变化都不大(图 1.2)。

2.2 硅灰石在氨基酸+ H_2O 体系中的溶解性

矿物在氨基酸水溶液中的溶解是一个非常复杂的过程, 既有矿物在水中的离解及与 H^+ 离子的反应, 也有有机配合作用过程, 但是溶液中导电金属离子的来源始终是硅灰石矿物本身, 其金属离子的溶解量与溶液的电导率大小有关。 CaSiO_3 在无限稀释水溶液中的摩尔电导率 Λ 可以通过 CaCl_2 、 NaCl 、 Na_2SiO_3 这三种强电解质根据科尔劳施的离子独立运动定律推导出^[7], 计算出的 CaSiO_3 的 Λ_0 为 $432.48 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (37 °C), 可近似等于 Λ , 由公式 $c = \kappa / \Lambda$ ^[7] 计算的硅灰石在氨基酸水溶液中的溶解度如表 1, 溶解度与反应时间的关系如图 3。

硅灰石在酸性氨基酸——谷氨酸中的溶解度较大, 溶解速率在 16 h 内最大, 16 h 后溶解达到平衡, 溶解度出现饱和点, 在中性氨基酸——缬氨酸中, 溶解速率在前 4 h 较快, 以后的溶解速率变慢, 溶解度具有随时间的增加而呈线性增长的趋势。在碱性氨

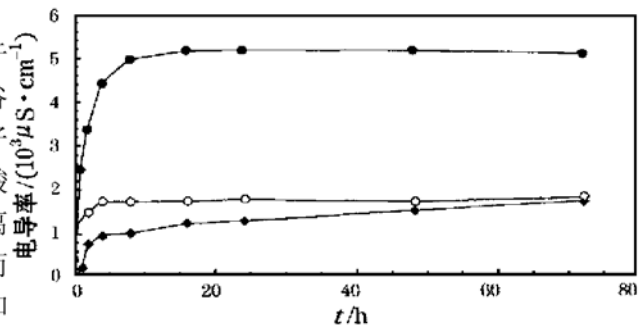


图 2 硅灰石与氨基酸作用过程中的电导率变化图

Fig. 2 The variation of conductance in process of wollastonite/ amino acid interaction
(图例同图 1)

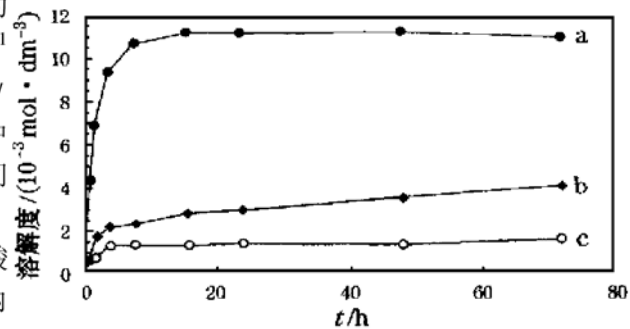


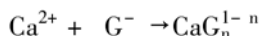
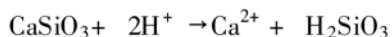
图 3 硅灰石与氨基酸作用过程中的溶解度变化图

Fig. 3 The variation of solubility in the process of wollastonite/ amino and interaction
(图例同图 1)

氨酸——赖氨酸中的溶解度是最小的, 仅在前 8 h 内有缓慢增加, 8 h 后溶解达到平衡。

2.3 与硅灰石作用后的氨基酸残余物研究

尽管硅灰石在氨基酸水溶液中的溶解过程十分复杂, 但可以简单地看作是 Ca^{2+} 离子的溶出和与氨基酸(G) 形成有机配合作用的两个过程, 即:



此过程对氨基酸结构产生的损伤可以从红外光谱中得到反映。

实验选用与纤维状硅灰石在 37 °C 作用 72 h 后的氨基酸滤液, 经干燥后, 在 983G 红外分光光度计上进行测谱。测试条件为: KBr 压片, 波数范围 4000~180 cm^{-1} , 扫描时间 6 min。同时, 对氨基酸原样也进行了红外吸收光谱的测定, 其红外光谱见图 4。

谷氨酸与硅灰石作用后, 最终产物为一种无色非晶胶状物, 易溶于水并呈碱性, 由图 4(a, b) 可以看到, 反应物的基团结构与原谷氨酸有较大的差别, 其主要特征是, 原谷氨酸中表征 NH_2 基团的红外吸收带^[8] 3057, 2742, 2657, 2487, 2080 cm^{-1} 已不存在, 表明氨基已从结构中脱去, 而 CH_2 、 COO^- 基团的 1419, 1352, 1076 cm^{-1} 吸收带尚有部分保留, 说明生成物还含有部分 COO^- 和 CH_2 基团, 氨基酸已分解为 CO_2 、 NH_3 以及羧酸衍生物等。

缬氨酸与硅灰石作用后的滤液干燥物为白色片状晶体, 与原缬氨酸相似, 红外吸收光谱谱线形状与原样相近(图 4c, d), 但仔细观察可发现有差异, 其中, 氨基- NH_3^+ 的 ν_{NH_3} 振动带的 3150, 3050 cm^{-1} 由弱肩变为明显的峰, 2949 cm^{-1} 吸收带移到 2973 cm^{-1} , 这表明在氨基上化学键发生了一定的变化, 可能是与硅灰石出溶的金属离子 Ca^{2+} 发生了络合。另外, 在 COO^- 基团吸收带也有所变化, 1578

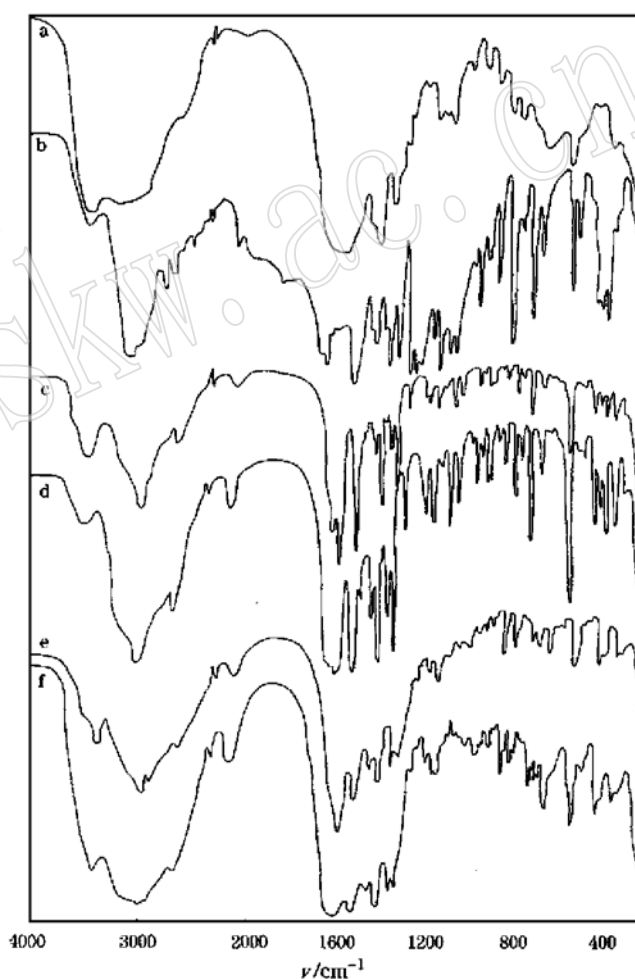


图 4 氨基酸与硅灰石作用前后红外光谱图

Fig. 4 The IR spectra of wollastonite before and after its interaction with amino acids

a—残余谷氨酸滤液干燥物; b—谷氨酸原样; c—残余缬氨酸滤液干燥物; d—缬氨酸原样; e—残余赖氨酸滤液干燥物; f—赖氨酸原样

(测试者: 宋功保)

cm^{-1} 变为 1588 cm^{-1} , 强度也有较大的增强。含硅矿物中部分 SiO_2 可被有机酸溶解, 其机理是与多元羧基形成有机配合作用而使 SiO_2 溶解^[9], 根据硅灰石在有机酸中的溶解特征^[1]可以推测, 在氨基酸中硅灰石溶解后残余的 SiO_2 也可能和氨基酸中的羧基形成配合, 溶解部分的 SiO_2 。

赖氨酸与硅灰石作用后, 红外光谱特征与原赖氨酸的特征总体上是一致的(图 4e, f), 赖氨酸中的羟基在作用前后没有明显的变化, 仅在 NH_2 基团吸收带区的吸收带有明显的加强, 而 $925, 610 \text{ cm}^{-1}$ 出现两个新的吸收带, 主要表现为弱的分子间氢键作用, 配合作用主要是在 NH_2 基团的化学键上发生的。

3 结 论

(1) 硅灰石在酸性氨基酸——谷氨酸中的溶解较强, 反应在 16 h 内完成, 溶解达到饱和。在中性的缬氨酸中, 溶解在前 4 h 内变化较大, 以后也有缓慢的增长, 溶解作用随着时间的增加而增大, 溶解度具有随着时间的增加而呈线性增长的趋势, 在 72 h 内未出现溶解饱和点。而在碱性的赖氨酸中溶解作用最小, 并在前 8 h 内缓慢增加, 8 h 后溶解达到平衡, 溶解度具有饱和点。

(2) 硅灰石在氨基酸中的溶解能力与氨基酸的种类有关, 溶解度在酸性氨基酸中最大, 中性次之, 碱性最小。硅灰石在氨基酸中的溶解为化学溶解, 溶解后的氨基酸受到不同程度的损伤。

(3) 与水镁石在氨基酸中的溶解作用相比^[10], 硅灰石纤维在中性氨基酸水溶液中也表现出溶解度随时间增加而增大的特点, 但较水镁石增加缓慢, 硅灰石在中性氨基酸中的溶解特征也表现出长期耐久性较低这一特性。

参 考 文 献

- 1 李国武, 董发勤, 万 朴, 等. 硅灰石矿物在有机酸体系中的溶解性实验研究. 矿物岩石, 1998, (4): 25~ 30.
- 2 陈亚萍. 对石棉致肺纤维化作用的细胞生物学研究. 国外医学, 卫生分册, 1990, (1): 1~ 4.
- 3 王福深. 矿物粉尘所致生物学危害作用的实验室研究进展. 国外医学, 卫生分册, 1989, (6): 332~ 335.
- 4 Law B D, Bunn W B, Hesterberg T W. Solubility of polymeric organic fibers and manmade vitreous fibers in GAMBLES solution. Inhalation Toxicology, 1990, (2): 321~ 339.
- 5 Giordano T H. 刘金钟译. 研究金属-有机配合物的实验方法. 地质地球化学, 1994, (4): 63~ 65.
- 6 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, 1994, 3~ 9.
- 7 天津大学物理化学教研室编. 物理化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 1993, 5~ 28.
- 8 中西香而, P H 索罗曼编, 王绪明译. 红外光谱分析 100 例. 北京: 科学出版社, 1984, 29~ 36.
- 9 Bennett P C, Melcer M E, Siegel D I. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(1): 521~ 530.
- 10 李国武, 董发勤, 万 朴, 等. 水镁石在氨基酸水溶液中的电化学及溶解作用研究. 矿物学报, 1999, (3): 286~ 292.

Dissolution and Electrochemistry of Wollastonite in Amino Acid Solution

Li Guowu, Dong Faqin, Peng Tongjiang, Wan Pu, Song Gongbao

(Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002)

Key words: wollastonite; amino acids; electrochemistry; dissolution

Abstract

The process of dissolution of fibrous wollastonite dust in amino acid aqueous solution at body's temperature 37 °C was studied and the variations of pH and conductivity in 72 hours in the dissolution process were measured. Results suggest that the dissolution of wollastonite fibers in amino acids is related to the nature of acid: the capacity of mineral's dissolution is strongest in acid amino acids, less strong in neutral amino acids and weak in alkali amino acids. The saturation point appears in about 8 hours when the mineral is in acid and alkali amino acids, while in neutral amino acids no saturation point appears within 72 hours. The solubility has a trend of increasing linearly with time. The dissolution characters of wollastonite show that wollastonite's resistibility is not strong in nearly neutral body liquid. Metal ions can be remobilized by amino acids, and in the process of dissolution the organic reaction between metal ions and amino acids may damage the structure of amino acids to some extent, which may be one of the causes for the damage of normal protein.