

多孔纤维矿物在氨基酸水溶液中的溶解性及其生物持久性研究*

李国武 董发勤 彭同江 万 朴

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002)

主题词 纤维矿物 氨基酸 溶解作用 生物持久性

提 要 在模拟人体温度 37℃ 条件下, 进行多孔纤维矿物粉尘与氨基酸作用的实验研究。在 72 h 内溶解过程中 pH 值和电导率的变化结果表明, 多孔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。其溶解过程在前 8 h 以内较强, 以后趋于平缓, 纤维矿物在氨基酸中的溶解程度从小到大为: 斜发沸石—坡缕石、海泡石—蛇纹石, 说明斜发沸石有较强的耐蚀能力, 其生物持久性较高, 而蛇纹石石棉则表现为相对低的耐蚀性。

矿物的溶解性表征着粉尘在生物体内部的持久性。矿物纤维的溶解效应影响纤维的清除, 对于不同类型的矿物之所以具有不同的致癌能力, 其持久性和其他物理—化学性质是十分重要的。耐久性能解释矿物纤维的不同生物活性, 动物实验证实了持久性矿物纤维的致癌潜在性, 相反, 非耐久纤维则没有致癌性^[1]。细胞实验的体外研究不考虑纤维的持久性, 甚至极易溶的纤维也会对细胞表现出较强的细胞毒性, 研究再造生物细胞环境中的体外矿物溶解实验, 是评价矿物生物活性的重要方法之一。氨基酸是组成生物基本物质蛋白质的重要成分, 对于含硅和不含硅的矿物在氨基酸水溶液中的溶解特征已作过一些讨论^[1,2], 本文对比了纤维矿物纤维蛇纹石石棉、坡缕石、海泡石和斜发沸石在酸性、中性和碱性氨基酸水溶液中的溶解特征。

1 实 验

实验样品为河南信阳的斜发沸石(5[#]), 四川奉节的纤维状坡缕石(22[#]), 湖北广济的纤维状海泡石(21[#]), 样品经陶瓷研磨机磨至 200 目。石棉样品(28[#])为四川石棉县的纤维状蛇纹石石棉, 原样经剪碎后用超声波震荡器分散 2 h, 使其纤维充分分散细化, 样品经 X 射线分析蛇纹石达 95% 以上。氨基酸分别选取性质为酸性、近中性和碱性的人体必须的氨基酸: L- 谷氨酸(P¹ 3.22) L- 缬氨酸(P¹ 5.96) 和 L- 赖氨酸(P¹ 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 2000-03-25, 改回日期 2000-08-08

① 李国武, 董发勤, 彭同江, 等. 硅灰石在氨基酸水溶液中的电化学及溶解作用研究. 岩石矿物学杂志, 本期。

称取矿物粉末 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 37 °C 条件下进行, 并以 160 r/s 的速度振荡, 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, 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以留作其他实验。

2 结果与讨论

2.1 纤维矿物在氨基酸水溶液中的 pH 值

纤维矿物与氨基酸水溶液作用 72 h 后的 pH 值见表 1, 72 h 内的 pH 值及其变化如图 1 ~ 图 3 所示, 矿物在不同性质的氨基酸水溶液中 pH 值的特征及变化趋势不尽相同, 随着氨基酸酸性的增强, 各矿物的溶解差异性逐步明显。

表 1 矿物与氨基酸作用 72 h 后的 pH 值

Table 1 pH values of the amino acid liquor after it interacted with minerals for 72 hours

酸 类	pH 值				
	溶液	斜发沸石	海泡石	坡缕石	纤蛇纹石
蒸馏水	6.93	6.73	7.95	7.92	9.03
谷氨酸	3.15	3.71	4.62	7.85	5.40
缬氨酸	6.38	6.89	7.94	7.98	8.33
赖氨酸	9.69	9.56	9.48	9.48	9.47

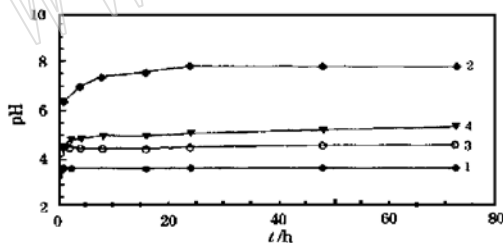


图 1 矿物在谷氨酸中的 pH 值变化图

Fig. 1 Variation of pH in the process of minerals / glutamic acid interaction

1—斜发沸石; 2—坡缕石; 3—海泡石; 4—纤蛇纹石

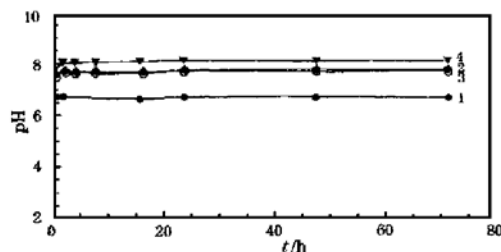


图 2 矿物在缬氨酸中的 pH 值变化图

Fig. 2 Variation of pH in the process of minerals / valine acid interaction

图例同图 1

在酸性的谷氨酸中, 各矿物的 pH 值变化有较大的差异, 并且在 8 h 内有明显的上升趋势, 表明矿物与酸性氨基酸发生了化学作用, 且不同的矿物在酸性氨基酸中的溶解不同, 最终作用强弱是: 坡缕石 > 纤蛇纹石 > 海泡石 > 斜发沸石 (图 1)。

中性缬氨酸中各矿物的 pH 值在反应开始时有一定的上升, 各矿物间的溶解差别缩小。其中斜发沸石最弱, 与中性氨基酸的 pH 值相近, 而纤蛇纹石最大。矿物在氨基酸中的 pH 值与它们在水中的 pH 值相近, 这说明溶液中的 pH 值主要取决于矿物的 pH 值 (图 2)。

各种矿物在碱性的赖氨酸水溶液中的 pH 值变化完全相同, 无论矿物本身在水中的 pH 值为何值, 四种矿物最终的 pH 值曲线都几乎完全相同, 其平衡时的 pH 值接近于赖氨酸的 pH 值(图 3), 表明在碱性氨基酸中 pH 值的变化与矿物种类无关, 其原因是矿物在赖氨酸中的溶解量极小, 因此, 对氨基酸的 pH 值没有产生影响。

2.2 纤维矿物在氨基酸水溶液中的电导率

溶液的电导率是由溶液中所含导电离子的浓度和电荷决定的, 其变化表明了纤维矿物中阳离子的溶解过程。因此, 通过对矿物-氨基酸水溶液体系中电导率的测量可获得矿物在氨基酸中的溶解作用过程的图象^[3]。纤维矿物在氨基酸水溶液中作用 72 h 后的电导率见表 2。图 4~ 图 6 是纤维矿物与氨基酸作用 72 h 内的电导率变化图, 由图可以看出, 在酸性的谷氨酸中, 除斜发沸石外其他矿物均有较高的电导率, 且在前 4 h 内的变化最大, 作用的结果是使氨基酸发生了明显的分解现象。

表 2 矿物与氨基酸作用 72 h 后的电导率

Table 2 Electrical conductivity of the amino acid liquor after it interacted with minerals for 72 hours

酸 类	电导率/($10^3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)				
	溶液	斜发沸石	海泡石	坡缕石	纤蛇纹石
蒸馏水	0.0190	0.0590	0.6100	0.3500	0.6050
谷氨酸	0.4800	1.0500	4.2000	5.2000	4.9000
缬氨酸	0.0141	0.1300	1.6000	1.3500	2.4000
赖氨酸	1.9000	1.8000	1.9500	2.1000	2.0500

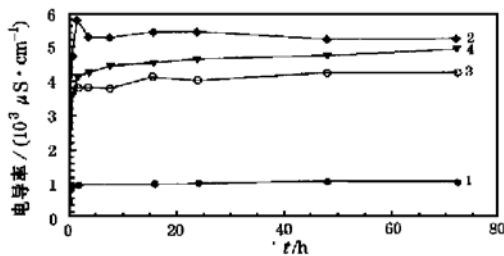


图 4 矿物在谷氨酸中的电导率变化图

Fig. 4 Variation of conductivity in the process of minerals / glutamic acid interaction

图例同图 1

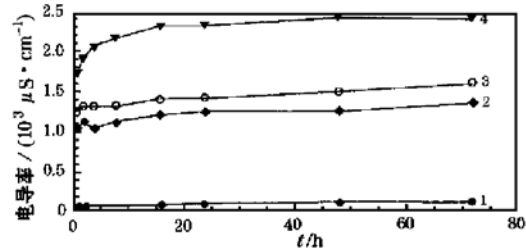


图 5 矿物在缬氨酸中的电导率变化图

Fig. 5 Variation of conductivity in the process of minerals / valine acid interaction

图例同图 1

在中性的缬氨酸中, 各矿物的电导率出现较大的溶解差别, 其中纤蛇纹石的电导率最大, 并且在 20 h 内有明显的上升趋势, 表明纤蛇纹石在中性氨基酸中一定时间内能缓慢溶

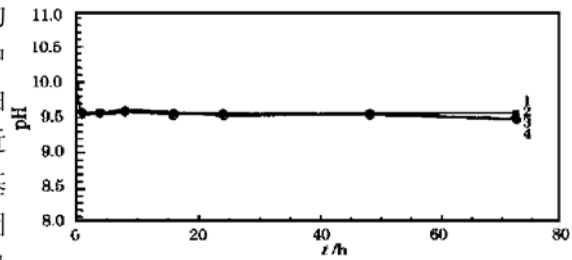


图 3 矿物在赖氨酸中的 pH 值变化图

Fig. 3 Variation of pH in the process of minerals / lysine acid interaction

图例同图 1

解, 溶解能力较其他纤维大。海泡石的电导率稍大于坡缕石, 斜发沸石的电导率极小, 沸石中的阳离子在中性氨基酸中难以溶解。

在碱性的赖氨酸中, 各种矿物均表现出相近的变化特征, 而且各矿物间的电导率差异较小, 72 h 后电导率与赖氨酸溶液的电导率相近, 表明阳离子几乎没有进入溶液, 矿物溶解极少。

2.3 纤维矿物与氨基酸的作用及其生物持久

在细胞实验中不可忽略的事实是, 绝大部分的矿物粉尘都能在短期内导致细胞的大

量死亡^[4,5], 但流行病学调查的结果是并非所有的粉尘都有致癌性, 这是因为细胞实验不考虑纤维的长期耐久性。然而, 不同化学成分及结构的矿物纤维有不同的溶解性和耐久性, 因此它们的致病潜在性是不尽相同的。笔者认为矿物与氨基酸作用的结果是两方面的, 一方面矿物粉尘被溶解, 粉尘被排出体外; 另一方面, 粉尘与体内组成细胞蛋白质的氨基酸作用可造成氨基酸的损伤, 导致细胞死亡。但从长期的作用结果来看, 如果矿物粉尘能被人体体液溶解排出, 那么致病的几率则大大减小。

从短期效应来看, 矿物与氨基酸发生的化学作用可以被认为是导致细胞蛋白质中的氨基酸损伤的原因之一, 纤维矿物使氨基酸溶液的电导率增加, 溶液的酸碱度也有明显的变化。由图 7、8 可以看到, 氨基酸与矿物作用前后的基团结构^[8]有明显的变化, 在谷氨酸中的主要特征是, 表征 NH_2 基团的红外吸收带变化较大, 氨基已从结构中脱去, 而 CH_2 、 COO^- 基团的吸收带尚有部分保留, 说明生成物还含有 CH_2 和 COO^- 基团, 并与阳离子 NH_4^+ 进行了络合。谷氨酸与矿物作用的强度与纤维的性质有关, 在与蛇纹石作用后几乎完全分解, 而与斜发沸石的作用则较弱。中性的缬氨酸与矿物作用后的红外分析结果(图 8)显示, 与蛇纹石作用后的变化最为明显, 原缬氨酸中羟基 ν_{OH} 振动的 3431 cm^{-1} 吸收带消失, 表明羧基上的 H 已脱去, 该高频区吸收带为强烈的氢键所致, 同时与 NH_2 产生氢键。以上的测试结果表明氨基酸与矿物作用后能导致阳离子从矿物中溶出, 并与氨基酸发生配合作用, 阳离子使氨基酸的化学键断裂形成新的化学键, 导致了原氨基酸分子的损伤; 矿物对氨基酸的损伤破坏作用不仅与氨基酸的酸碱度有关, 还明显受到纤维性质的制约。酸性氨基酸与纤维矿物的作用最强, 各种纤维矿物都能导致氨基酸的分解和络合, 在谷氨酸中纤维矿物能使谷氨酸分子解体, 对其物质产生完全损伤, 剩余产物为羧酸衍生物等。中性氨基酸与纤维的作用次之, 矿物对缬氨酸的损伤效应主要表现为局部化学键与阳离子形成配合作用, 碱性氨基酸对阳离子的溶解能力较弱, 对其自身的损伤不大。

从长期效应看, 纤维矿物在人体中的持久性也是产生毒性累积的一个重要原因之一^[6,7], 各种矿物的致癌潜在性差异受到矿物纤维的化学溶解性的影响, 低耐蚀性矿物能在肺部组织液中溶解清除, 产生长期毒害的可能性较小。其中, 特别值得注意的是矿物在中性氨基酸中的溶解特征, 它对了解矿物的生物活性有特别的意义。生物医学证实, 在人体细胞蛋白质中, 氨基酸大多近中性^[9], 因此, 矿物粉尘与中性氨基酸发生的作用, 与生物环境中的矿物溶解特性更相似。由图 5 可以看出, 沸石在中性氨基酸中的溶解是极其微弱的, 而海

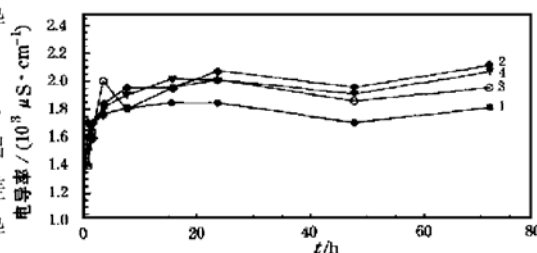


图 6 矿物在赖氨酸中的电导率变化图

Fig. 6 Variation of conductivity in the process of minerals / lysine acid interaction

图例同图 1

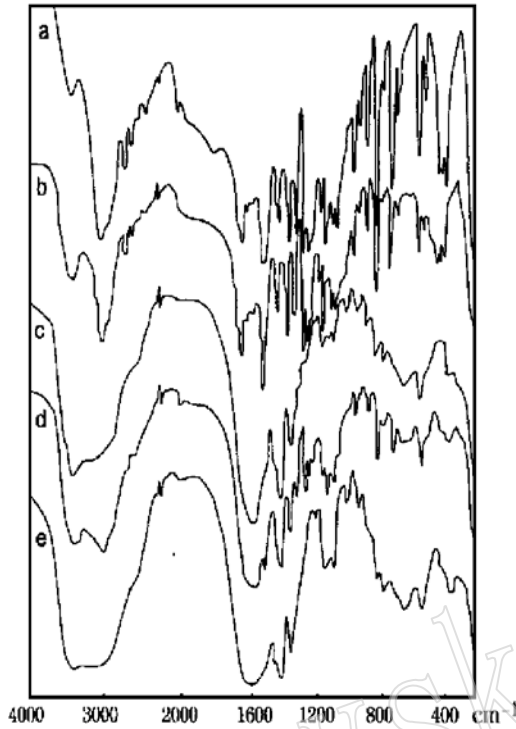


图7 谷氨酸与矿物作用后的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of minerals after they interacted with glutamic acid

a—谷氨酸原样; b—与斜发沸石作用后; c—与坡缕石作用后; d—与海泡石作用后; e—与纤蛇纹石作用后

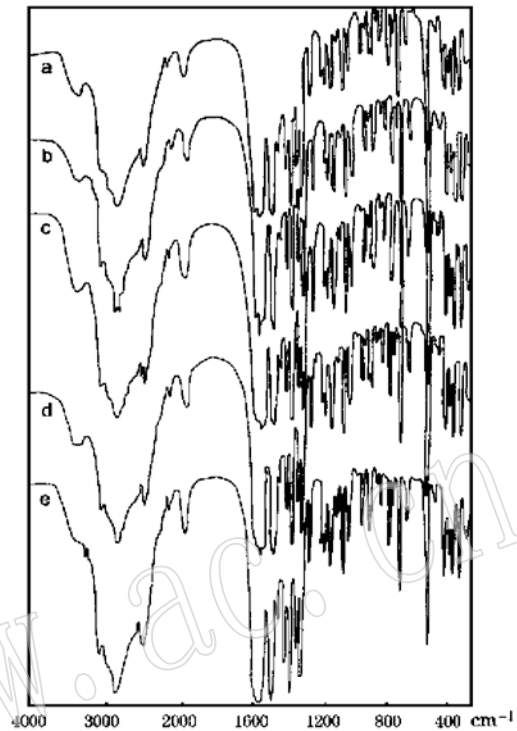


图8 缬氨酸与矿物作用后的红外光谱图

Fig. 8 IR spectra of minerals after they interacted with valine acid

a—缬氨酸原样; b—与斜发沸石作用后; c—与坡缕石作用后; d—与海泡石作用后; e—与纤蛇纹石作用后

泡石、坡缕石由于成分及结构相似,具有相似的溶解特征。纤蛇纹石的溶解相对较强,表明纤蛇纹石的生物持久性比斜发沸石要弱。在中性氨基酸中溶解性较强的矿物纤维往往表现出较低的生物持久性,而矿物纤维的致癌潜在性是生物持久性、纤维本身的化学毒性及短期对细胞的毒性的综合反映。

3 结论

蛇纹石石棉在中酸性氨基酸中的电导率和pH值都有明显的变化,特别是前20h,表现出相对较高的溶解性能。

斜发沸石在各种氨基酸中都表现出最小的电导率,表明沸石与氨基酸的作用较弱。在人体组织中具有较高的生物持久性,具有较大的致癌潜力,流行病学调查和细胞实验都证实沸石具有较大的致癌能力,这与较高的生物持久性有密切的关系。

在中性氨基酸中,斜发沸石的溶解性最小,而纤蛇纹石的溶解作用相对较强,坡缕石、海泡石具有一定的可溶性,纤维矿物在氨基酸中的溶解程度从小到大为:斜发沸石—坡缕石、海泡石—纤蛇纹石,斜发沸石有较强的耐蚀能力,其生物持久性较高,而纤蛇纹石石棉则表

现为相对较弱的耐蚀性。

纤维矿物与氨基酸作用的结果是对氨基酸产生了损伤。各种纤维矿物都能导致氨基酸的断键与络合,其中酸性氨基酸产生的损伤作用最强,能导致氨基酸分解和络合;中性氨基酸的溶解特征与纤维的性质有较大的关系,生物活性较弱的纤维在中性氨基酸中溶解较强;在碱性氨基酸中,矿物产生的溶解和氨基酸损伤作用都较弱。

参 考 文 献

- 1 Santaren J, Alvaraz A. Assessment of the health effects of mineral dusts. *Industrial Minerals*, 1994: 319.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 吴逢春,邓建军,赵世泉,等. 纤维状矿物粉尘对肺泡巨噬细胞膜损伤的机制研究. *川北医学院学报*, 1999, (1): 2~ 4.
- 5 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, (3): 77~ 81.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 中西香而,索罗曼 P H. 王绪明译. 红外光谱分析(100例). 北京: 科学出版社, 1984, 29~ 36.
- 9 吉林医科大学主编. 医用基础化学(下册). 北京: 人民卫生出版社, 1978, 250~ 251.

Dissolubility and Bio_resistibility of Porous Fibrous Minerals in Amino Acid

Li Guowu, Dong Faqin, Peng Tongjiang, Wan Pu

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

Key words: fibrous minerals, amino acids, dissolution, bio_resistibility

Abstract

The dissolubilities of fibrous clinoptilolite, sepiolite, palygorskite and chrysotile dusts in amino acid liquor at the simulated human body temperature (37 °C) were investigated, and the changes of pH values and electric conductivity in the dissolving process in 72 hours were studied. The dissolution of fibrous minerals in amino acid is related to the acid types: the dissolution of fibrous minerals in acid amino acid (glutamic) is greater than that in neutral amino acid (valine), and the dissolution is weakest in alkaline amino acid (lysine). The dissolubility increased in the first 8 hours and then tended to be stable. The relative dissolution rates of fiber minerals in the same acid are: clinoptilolite < sepiolite and palygorskite < chrysotile, which shows that clinoptilolite has stronger corrosion_resisting ability and higher bio_resistibility, while chrysotile displays lower corrosion resistance.