不同形态 SiO_2 的毒性和硅肺的发生

本文比较了三种不同形态的 SiO_2：鳞石英、α-石英和无定形 SiO_2 的比表面、表面 ζ 电位和溶解度等性质，测定了这些不同形态的 SiO_2 对肺泡巨噬细胞的毒性作用和对红细胞的溶血作用，以及实验性硅肺大鼠肺中游离 $[Ca^{2+}]$、羟脯氨酸、血清中硅含量等．所得到主要结果如下：

1. 晶态 SiO_2 表面酸强度高和负电荷高是导致硅肺发生和发展的关键原因．晶态 SiO_2 表面的$\equiv\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^-$ 作用强，易于和肺组织的表面活性物质卵磷脂、氨基酸残基等作用，使得肺泡巨噬细胞膜受到损伤．其次，晶态 SiO_2 表面羟基离解的 H^+ 多，取代细胞上结合的 Ca^{2+}，改变了细胞膜的结构和功能，导致肺泡巨噬细胞的崩解死亡；在胶原生成过程中，晶态 SiO_2 表面的高酸强度使得胶原蛋白的重要成分羟脯氨酸含量大大升高，促进了胶原的生成，使纤维化现象加重，硅肺进一步发展．

鳞石英的表面酸强度和表面负电荷都高于 α-石英，这就解释了为什么鳞石英的致硅肺作用强于 α-石英．

2. 硅肺发生时，肺中游离 $[Ca^{2+}]$ 和羟脯氨酸含量明显升高，而且硅肺发病越重，它们的含量越高．鳞石英组实验性硅肺大鼠中这两项含量均高于 α-石英组．荧光实验结果表明，肺中游离 $[Ca^{2+}]$ 的升高可能有部分来源于线粒体 Ca^{2+} 的释放．

3. 无定形 SiO_2 由于有较大的比表面和溶解度，易于为生物体所吸收，在与肺泡作用初期有较强的溶血作用，导致了网状肺泡炎的发生．经一段时间后，无定形 SiO_2 随作用物逐渐排泄，体内适应了这一变化，炎症逐渐消失，肺部恢复正常．

杨　震　陈荣三　毛　延
朱建国　戴安邦
（南京大学配位化学研究所，南京 210008）

竹红菌甲素的光化学（VI）

——pH 值对甲素在水溶液中自敏光氧化的影响

我们曾详细地研究了竹红菌甲素在中性有机溶剂中的光氧化反应．光氧化产物是甲素的过氧化物，它是经由激发态的甲素和基态氧的作用而得到的．近来发现，甲素自敏光氧化产物和机理是随 pH 值而变化的．我们得到以下结果：

甲素在较高 pH 值缓冲溶液中（pH > 9）的自敏光氧化反应和它在中性有机溶剂中完全不同．它迅速地光氧化降解为低沸点的小分子化合物，如甲醇、苯等．没有检测到甲素的过氧化物．

甲素自敏光氧化的量子效率随 pH 值变化．在 pH6—8 时，量子效率很低．在 pH7.0 的缓冲溶液中量子效率为 3×10^{-5}．从 pH 8.0 至 pH10.5，量子效率迅速地增至 20 倍．直到 pH11.3，它保持这个恒定的高量子效率．甲素在缓冲溶液中量子效率随 pH 值变化的图示大致地平行于甲素的理论解离值．

量子效率最大值的一半对应的 pH 值为 9.5（甲素的 pK 值为 10.1）.

甲素自敏光氧化产物和量子效率在碱性缓冲液中的明显变化与它的结构变化密切相关. 甲素的分子结构中具有两个酚羟基，在碱性溶液中甲素以双负离子的形式存在. 以上结果说明，甲素的双负离子形式对自敏光氧化更敏感.

相应地，甲素在碱性缓冲液中自敏光氧化机理也发生了变化. 研究表明，甲素在碱性溶液中的自敏光氧化反应包括了 $^1O_2$ 而不是基态氧. 叠氮钠是一个广为人知的单重态氧的猝灭剂. 以叠氮钠为 $^1O_2$ 的猝灭剂来研究甲素在 pH11.37 的缓冲液中的自敏光氧化反应. 以加入叠氮钠前后量子效率之比对叠氮钠的浓度作图可得到一个线性的 Stern-Volmer 关系. 5×10^{-4}mol/L 的叠氮钠猝灭了甲素自敏光氧化反应的一半，从而从动力学上证明了甲素的自敏光氧化包括了 $^1O_2$. $^1O_2$ 在重水中的寿命（56μs）比在水中（4.2μs）高得多. 其他实验条件相同时甲素自敏光氧化的量子效率在重水中比在水中提高了 3 倍（甲素浓度 1×10^{-4}mol/L）. 此外，四磺化酞菁铝盐是一个很好的单重态氧的光敏剂，它的吸收峰在 677nm（ε 2×10^5）. 而甲素在碱性缓冲液中，不吸收大于 670nm 波长的光. 当使用四磺化酞菁铝盐为光敏剂，用大于 670nm 以上波长的光激发酞菁（此时甲素不激发），甲素的自敏光氧化反应仍有效地进行. 以上结果充分说明，甲素在碱性缓冲溶液中自敏光氧化的机制中，包括了基态的甲素和 $^1O_2$.

安静仪　蒋丽金　何建军

（中国科学院感光化学研究所，北京 100101）