

矿物粉尘溶解行为的电镜研究 及其生物化学意义*

刘福生 董发勤 李国武 冯启明

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002)

主题词 矿物粉尘 模拟体液 扫描电镜 生物化学

提要 本文对用 Gamble 溶液、有机酸及无机强酸溶解后的矿物粉尘残余物进行了扫描电子显微镜分析。结果表明,矿物纤维粉尘纤维变短、长径比减小、柔性减弱、端部变圆,部分溶解成串珠状;粗大颗粒松散塌陷,表面粗糙度增加;片状粉尘变碎变细;硅酸盐矿物粉尘具有向以 SiO_2 为主要成分的纳米级近球形颗粒转化的趋势。故提出在纳米级别上研究粉尘致病机理是非常有价值的。

在采矿、选矿、矿物制品加工生产以及使用等环节中所产生的矿物粉尘,对环境和人体健康都有不同程度的危害,尤以矿物纤维粉尘的危害更为严重。这已引起环境-矿物学界的普遍关注。

人体通过空气、水、固体物质表面与矿物粉尘接触,而人体与外界矿物粉尘的作用主要是通过呼吸系统及消化系统进行的。业已证实,某些矿物纤维粉尘大剂量的吸入是有害的,但低剂量条件下毒性小得多。纤维粉尘的大小决定了该种纤维是否能被吸入人体^[1,2]。一般 $< 100 \mu\text{m}$ 的粉尘可进入鼻孔, $2\sim 25 \mu\text{m}$ 的粉尘可以进入上呼吸道,能进入肺泡细胞的矿物粉尘粒径为 $0.2\sim 5 \mu\text{m}$,而 $< 0.2 \mu\text{m}$ 的颗粒进入肺泡区后可以呼出体外。纤维进入肺部后可以停留在被粘液覆盖的气管上,并靠纤毛细胞向喉头推进。细微粒到达肺泡后亦可溶出,但要慢一些。

进入人体消化系统的矿物粉尘,绝大部分都要进入胃部。胃部是食物消化、分解、发生快速复杂化学反应的地方,属强酸性环境,胃液 $\text{pH} = 0.1\sim 0.9$,并含有可溶性盐,因而具有一定的缓冲性。酸蚀残存物已失去纤维的弹性和强度甚至形态,可顺利排出体外。因此,进入消化系统的矿物粉尘一般不会对人体产生危害。

进入人体的矿物粉尘可以被分解、沉积、排出、移动及渗透。各种溶出、排出、溶解联合可使 $95\%\sim 98\%$ 的纤维排出体外。对人体有害的作用过程主要是沉积过程,它是在肺中进行的,矿物粉尘在肺部的大量沉积会引起“尘肺”、“矽肺病”及“肺部癌变”,“肺部癌变”大部分是天然或人造的纤维状粉尘在肺部的沉积所引起的。

对人体产生危害的矿物粉尘粒径约在 $0.2\sim 5 \mu\text{m}$,更细的粉尘可以被排出,而更粗的粉尘一般不能进入人体的呼吸系统。这一粒径与目前方兴未艾的粉体超细加工业生产的超细

* 本文得到国家自然科学基金项目(项目编号:49502025)的资助

第一作者简介 刘福生,男,1970年10月生,讲师,研究方向为非金属材料。

收稿日期 1999-05-26, 改回日期 2000-08-15

粉体完全一致。因此,超细加工产业工人应该加强劳动保护意识。

本文通过模拟人体体液环境,对几种矿物粉尘进行处理,运用电镜手段对其产物进行研究,以期探讨粉尘在人体中的生物化学作用。

1 实验样品

实验样品以纤维状矿物为主,基本特征如表1所示。

表1 实验样品的基本特征
Table 1 Characteristics of samples

| 样号 | 样品名称 | 产地 | 成因 | 基本特征 | 成粉方法 | 杂质 |
|--------|-------|-------|-----|--------------------------------------|--------|--------|
| D96-3 | 硅灰石 | 广西桂林 | 变质型 | 单体呈针状、柱状及短柱状,粉体长径比 7:1~15:1 | 直接磨细 | |
| D96-4 | 硅灰石 | 吉林磐石 | 变质型 | 粉体呈柱状、短柱状,含少量粒状细小颗粒 | 气流超细 | |
| D96-29 | 利蛇纹石 | 陕西宁强 | 热液型 | 片状 | 直接磨细 | |
| D96-28 | 纤蛇纹石 | 四川石棉 | 热液型 | 纤维柔软细长 | 直接磨细 | |
| D96-20 | 块状水镁石 | 陕西宁强 | 热液型 | 呈片状生长,集合体呈花瓣状或树枝状 | 直接磨细 | |
| D96-25 | 纤维水镁石 | 陕西黑木林 | 热液型 | 纤维状 | 直接磨细 | 纤蛇纹石 |
| D96-24 | 土状海泡石 | 湖南浏阳 | 沉积型 | 土状,电镜下呈纤维状,纤维短,长度约1 μm左右,宽度约50~70 nm | 气流超细 | 滑石、石英 |
| D96-21 | 纤维海泡石 | 湖北广济 | 热液型 | 长纤维状,超细后含有少量细小颗粒 | 微波湿法超细 | 方解石 |
| D96-18 | 土状坡缕石 | 安徽嘉山 | 沉积型 | 与土状海泡石类似 | 气流超细 | 方解石、石英 |
| D96-22 | 纤维坡缕石 | 四川奉节 | 热液型 | 与纤维海泡石类似 | 微波湿法超细 | 方解石 |

2 实验方法

处理介质分别选用 Gamble 溶液、有机酸(酒石酸)及无机强酸(盐酸),其酸性按顺序依次增强。

2.1 Gamble 溶液处理

所用的 Gamble 溶液(100 ml)配方为: NaCl 0.90 g, KCl 0.042 g, NaHCO₃ 0.02 g, CaCl₂ 0.024 g, C₆H₁₂O₆·H₂O 0.10 g。该配方是依据人体肺中心部位体液的组成选定的,与血清主要组成相似,并以 10.2 g/L 的 C₈H₅KO₄(Potassium biphthalate)作为缓冲体系控制溶液 pH 值,使其保持 pH=3。实验过程为:将样品 2 g 各放入一根塑料管中,两端用玻璃胶和橡皮塞封闭,流体用医用导管导入导出,流速控制阀设在入口前端。样品管置入可控温水浴槽内,水体温度设为 37℃。为防止环境水体渗入流体,样品管两端口露出水浴槽内水面。调节 pH=3, Gamble 溶液以很慢的流速流动,流速为 5 ml/h。流出端有三组过滤层阻滞悬浮物质流出。

Gamble 溶液连续作用 96 d 后,过滤、干燥残渣,称重后进行扫描电子显微镜分析及其他测试。

2.2 有机酸(酒石酸)处理

用精密电子天平称取若干份样品各 2 g,分别置于 50 ml $w(\text{酒石酸})=16\%$ 的酒石酸溶

液中, 在 37 °C 恒温下静置 24 h 后, 用定量滤纸过滤, 称其重量变化, 残余物进行扫描电子显微镜分析。

2.3 无机强酸(盐酸)处理

以 $c(\text{HCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ 的盐酸作为处理介质, 按 $m_{\text{固}}: m_{\text{液}} = 1: 100$ 的比例将样品放入盐酸中进行处理, 在 95~ 100 °C 的温度下作用 1 h 后, 用定量滤纸过滤残渣, 并用蒸馏水洗涤至滤液 $\text{pH} \approx 6.5 \sim 7$, 过滤后的残渣在 105 °C 下干燥, 进行扫描电子显微镜分析。只对纤蛇纹石、海泡石(土状及纤维状)、坡缕石(土状及纤维状) 5 个样品进行了处理。

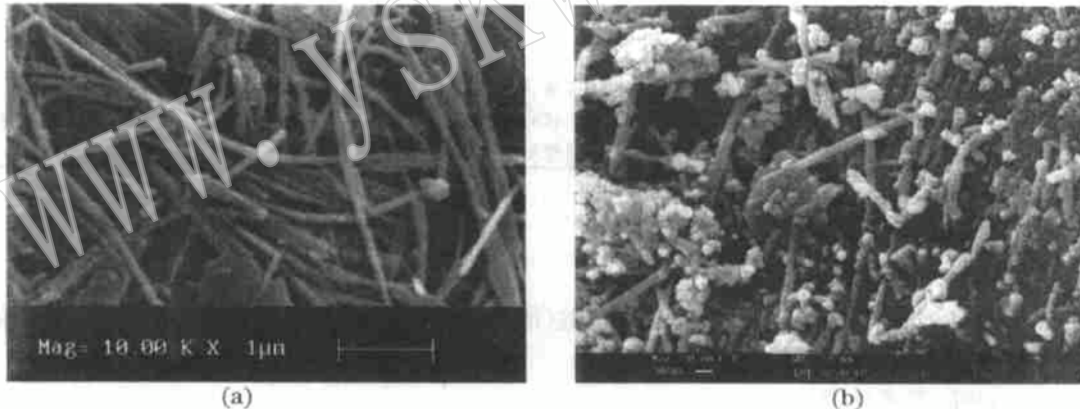
3 电镜测试结果对比分析

扫描电子显微镜分析在西南工学院城市建设及国土资源系中心实验室进行, 仪器为 Leica S440 型二次电子成像扫描显微镜。测试电压为 20~ 30 kV, 探针电流为 150~ 300 pA, 最高可放大至 30 万倍。

3.1 经 Gamble 溶液处理后的粉尘表面特征

电镜观察发现, 各种粉尘都有不同程度的溶解现象, 表现为如下特征:

(1) 处理后的样品中细小颗粒明显增多, 这些细小颗粒粒径在 30~ 100 nm 之间, 属于纳米级颗粒, 纤维长径比降低, 柔性降低, 纤维端部变圆(如照片 1 所示)。



照片 1 纤蛇纹石的电子显微镜照片

Photo 1 Electron micrograph of chrysotile

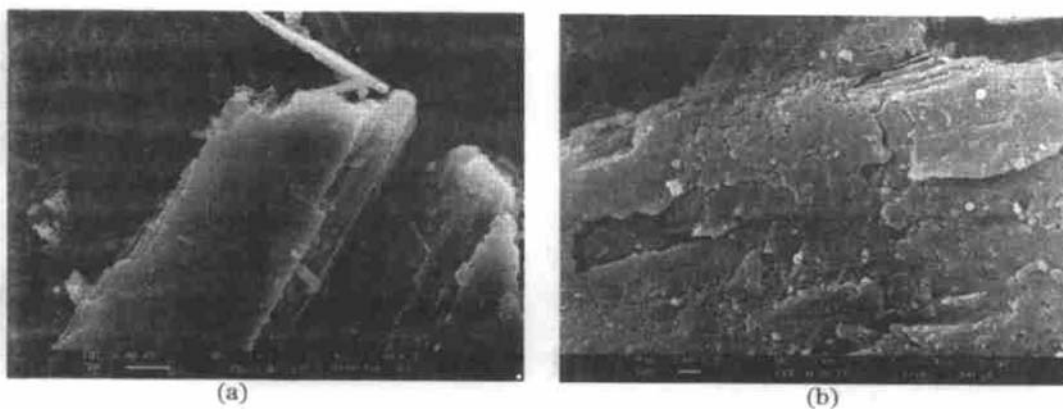
(a) 原样; (b) 经 Gamble 溶液($\text{pH} = 3$) 处理后小颗粒明显增多, 长径比减小

(a) Original sample; (b) after the treatment of Gamble solution ($\text{pH} = 3$), small grains increase markedly and the length diameter ratio is reduced

(2) 矿物(硅灰石、水镁石)的短粗纤维经处理后变得较为松散、塌陷, 而且在表面常形成一种由细小颗粒组成的皮壳状构造, 细小颗粒亦属纳米级。表面粗糙度明显增加, 粒度相对减小, 强度降低(如照片 2 所示)。

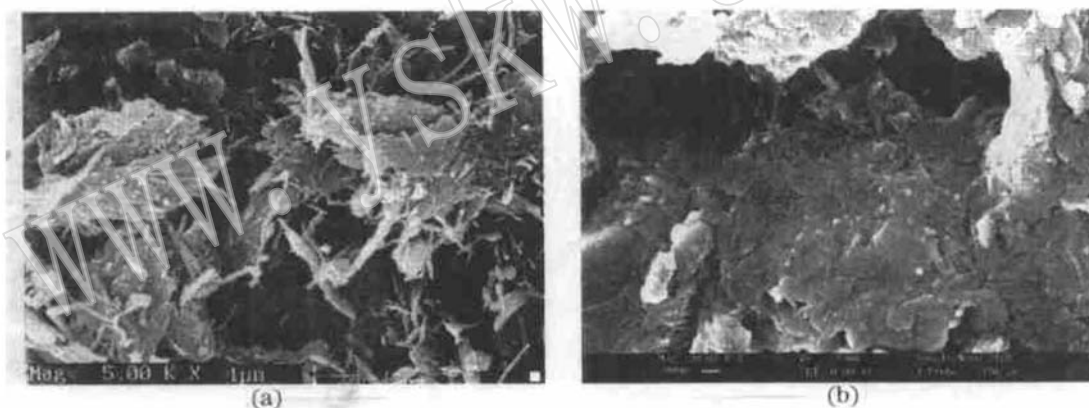
(3) 细小纤维被溶解成由细小颗粒组成的串珠状, 其中细小颗粒也属纳米级。这种现象在土状海泡石及土状坡缕石样品中比较明显(如照片 3 所示)。

(4) 超细硅灰石原样的大颗粒表面常吸附有细小纤维(长度约 0.5~ 1.5 μm , 宽度约 20



照片2 超细硅灰石的电子显微镜照片

Photo 2 Electron micrograph of ultrafine wollastonite

(a) 原样; (b) 经 Gamble 溶液($\text{pH}=3$) 处理后表面呈现皮壳状结构(a) Original sample; (b) after the treatment of Gamble solution ($\text{pH}=3$), the surface of wollastonite exhibits an encrustified texture

照片3 土状海泡石的电子显微镜照片

Photo 3 Electron micrograph of earthy sepiolite

(a) 原样; (b) 经 Gamble 溶液($\text{pH}=3$) 处理后纤维呈串珠状(a) Original sample; (b) after the treatment of Gamble solution ($\text{pH}=3$), fibers become strings of beads

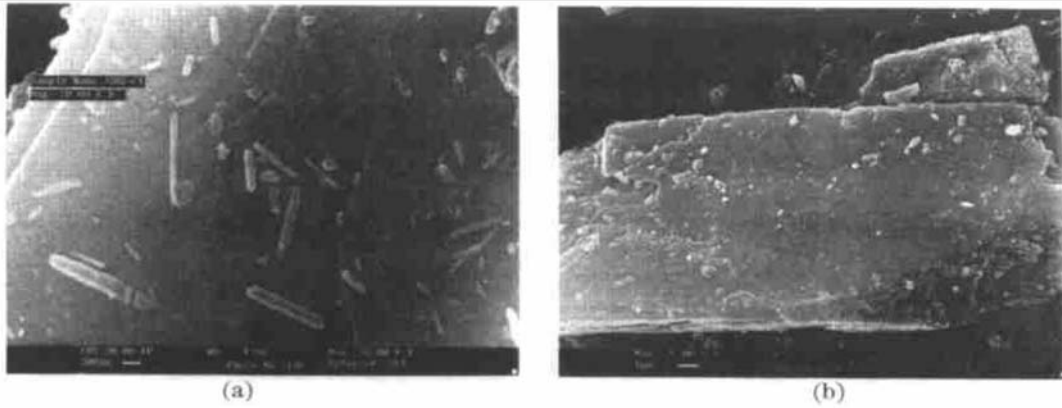
~ 100 nm), 经处理后, 细小纤维减少(如照片4所示)。

3.2 经有机酸处理后的粉尘特征

扫描电子显微镜图像表明, 经酒石酸处理的矿物粉尘, 与经 Gamble 溶液处理的粉尘具有类似的特征。主要表现为: 粗颗粒变疏松, 强度降低; 表面被溶解成细小颗粒; 纤维表面有溶蚀现象, 部分纤维被溶解成串珠状(以土状海泡石及土状坡缕石表现最明显); 大量出现细小颗粒; 纤维端部变圆、变钝(如照片5、照片6、照片7、照片8所示)。

3.3 经无机酸处理后的粉尘特征

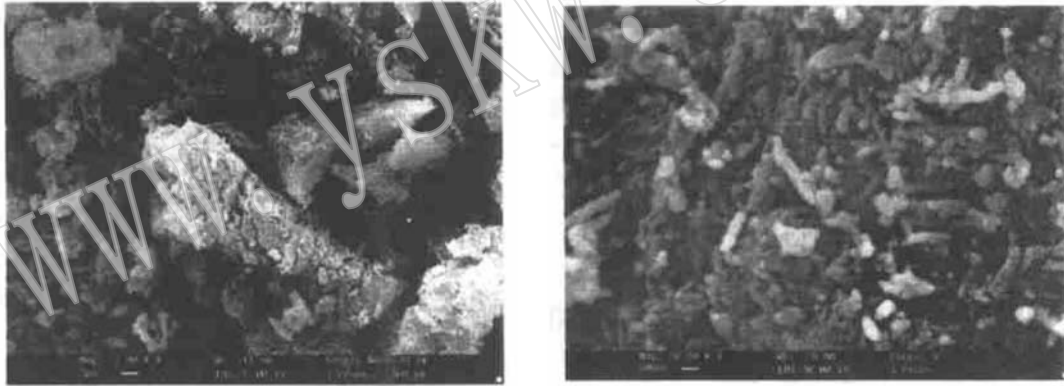
扫描电子显微镜观察发现, 经 1.5 mol/L 的盐酸处理后粉尘的表面特征和经前两种溶



照片 4 超细硅灰石的电子显微镜照片

Photo 4 Electron micrograph of ultrafine wollastonite

(a) 超细硅灰石原样粗颗粒表面的细小纤维; (b) 经 Gamble 溶液 (pH= 3) 处理后细小纤维减少
 (a) Fine fibers on coarse grain surface of original ultrafine wollastonite; (b) after the treatment of Gamble solution (pH= 3), fine fibers are reduced



照片 5 经 $w(\text{酒石酸}) = 16\%$ 的酒石酸处理后的纤维状硅灰石

Photo 5 Fibrous wollastonite treated by tartaric acid ($w = 16\%$)

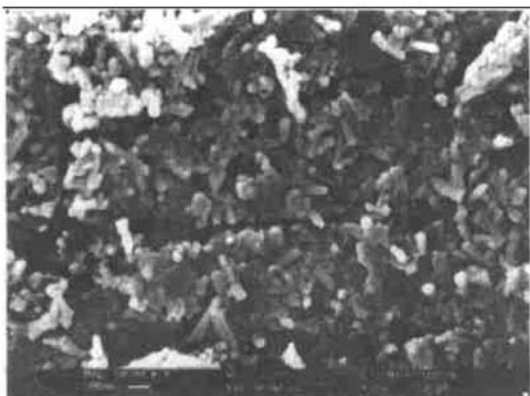
照片 6 经 $w(\text{酒石酸}) = 16\%$ 的酒石酸处理后呈串珠状的土状坡缕石

Photo 6 Beaded earthy palygorskite treated by tartaric acid ($w = 16\%$)

液处理后的特征相似,但其现象更为明显(如照片 9、照片 10 所示)。

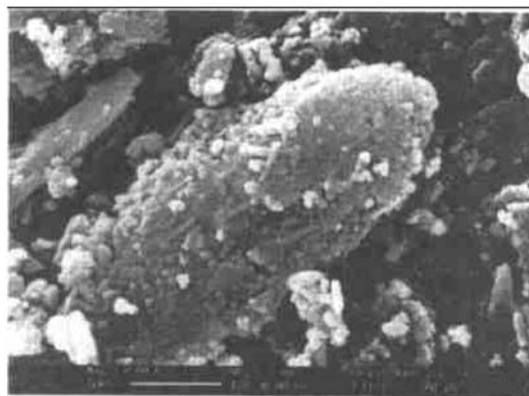
冯启明等^[3]的研究表明,土状坡缕石、土状海泡石、硅灰石、纤蛇纹石经盐酸处理后的 X 射线衍射峰变得非常弥散,主要成分已变成非晶质 SiO_2 ; 纤维状坡缕石、海泡石耐腐蚀性较强,这与我们的电镜观察结果是一致的。

总体而言,随着处理溶液酸度的增加,溶解后矿物粉尘表面特征越来越明显。粒度变小,粗颗粒变得松散,表面粗糙度增加,纤维长径比减小,柔性减弱,纤维端部变圆;纤维粉尘先溶解成串珠状,最后变成纳米颗粒;可以推断,随着处理时间的增长,溶蚀率不断增大,溶



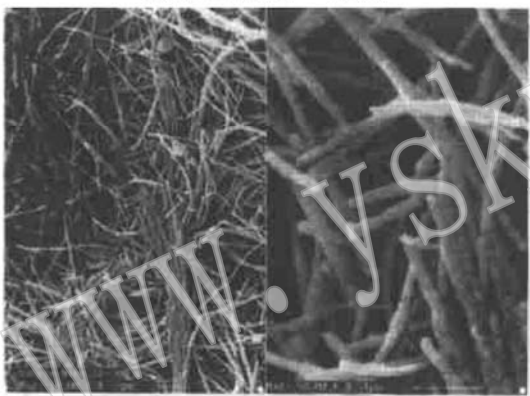
照片 7 土状坡缕石在 $w(\text{酒石酸}) = 16\%$ 的酒石酸中的溶蚀现象

Photo 7 Corrosion of earthy palygorskite in tartaric acid ($w = 16\%$)



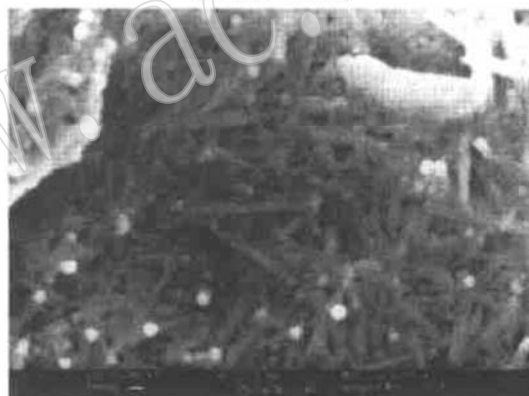
照片 8 利蛇纹石在 $w(\text{酒石酸}) = 16\%$ 的酒石酸中的溶解现象

Photo 8 Corrosion of lizardite in tartaric acid ($w = 16\%$)



照片 9 纤维状坡缕石在 1.5 mol/L 的 HCl 中的溶解现象

Photo 9 Corrosion of fibrous palygorskite in 1.5 mol/L HCl



照片 10 土状海泡石在 1.5 mol/L 的 HCl 中的溶解现象

Photo 10 Corrosion of earthy sepiolite in 1.5 mol/L HCl

解后的最终产物为纳米 SiO_2 颗粒^{①②}。就矿物而言, 硅灰石、水镁石较易被溶蚀; 片状矿物较纤维状矿物易被溶蚀; 细颗粒较粗颗粒易被溶蚀。但是, 矿物粉尘的溶解程度不仅和处理的体系有关, 还和体系的浓度及处理时间等因素密切相关^{①-③[4,5]}。

4 结果与讨论

董发勤等的研究表明, 矿物粉尘在 Gamble 溶液中硅、铁、铝、钙、镁元素的溶出量均随

① 彭同江. 青海祁连石棉矿纤维蛇纹石石棉矿物学及分散成浆机理的研究. 硕士论文, 内部资料.

② 彭同江, 万朴, 董发勤, 等. 蛇纹石制备纳米硅、镁系列化合物粉体材料的试验研究报告. 内部资料.

③ 李国武, 董发勤, 彭同江, 等. 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. 岩石矿物学杂志, 本期.

时间的增加而增加^①。层状硅酸盐矿物粉尘(蛇纹石、坡缕石、海泡石)的硅、铝主要存在于硅(铝或部分铁)氧四面体结构中,镁、铁、钙则主要存在于八面体中;破坏八面体远比破坏四面体结构容易得多,而且硅氧四面体结构比铝氧四面体结构要更稳定。因此对于层状硅酸盐矿物而言,随着溶蚀作用的进行,残余物中SiO₂的相对含量越来越高,而粉尘表面的SiO₂还会阻止粉尘的进一步分解。如果此类矿物粉尘进入人体,沉积物成分将以SiO₂为主。这就是矽肺病的主要根源。

纤维状矿物(纤蛇纹石、海泡石及坡缕石)容易被溶解成串珠,是因为这几种矿物都为层状结构,结构中的八面体被溶解后,2:1层结构单元塌陷,而且结构中的铝氧四面体易被溶解,致使硅氧四面体层产生缺陷,铝氧四面体附近的硅氧四面体亦处于较高的能态,较易被溶解出来。剩余的硅氧四面体重新调整,由于溶解时的温度较低,不能形成SiO₂晶体,但调整使体系处于较低的能态,从而在形态上表现为串珠状。如果进一步溶解,则串珠断裂,形成球形纳米颗粒。在海泡石及坡缕石结构中,四面体层在*b*轴方向上是转折的,转折处是较薄弱的环节,而且其中Al代Si的现象较为明显,因而容易形成串珠。而纤蛇纹石的四面体层是均匀连续的,Al代Si的量也很少,因而串珠现象不太发育。

同样的道理,其他矿物粉尘溶解后的残余物都有使其自身处于低能态的趋势,因而细小的纳米颗粒的形态都近似于球形。

水镁石属层状结构,由OH⁻离子作近似六方最紧密堆积,Mg²⁺充填在其中的八面体空隙中,八面体以共棱的方式联结成Mg(OH)₂八面体层,层与层之间以弱的氢氧键相联。从结构上来看,水镁石在酸中的稳定性较弱,随着酸处理时间的增长,水镁石可以完全被溶解。本次实验也发现,处理后的水镁石样品(包括纤维状及块状)中细小颗粒较其他样品发育。进入人体内的水镁石粉尘,应该亦较易被体液分解,但粉尘进入人体肺部后,有一部分可能被包裹上一层有机外衣,因而分解受阻。另外,大量的吸入会使粉尘不能及时分解而沉积下来,这无疑会给人体的健康带来危害。

硅灰石(Ca₃Si₃O₉)中的Si和O形成Si—O四面体结构,Ca²⁺离子充填在结构的八面体空隙中,结构对Ca²⁺离子的联结力相对较弱,因而Ca²⁺离子较容易被溶解出,进而引起结构的塌陷。实验结果也发现,硅灰石在Gamble溶液、酒石酸及盐酸中均较易被分解。前人研究^②还表明,硅灰石被酸蚀后其化学活性降低,而且其中的Si亦能较容易地被溶解出来。但这并不表明硅灰石纤维对人体是安全的。刘京跃等^[7]在研究了硅灰石对金仓鼠胚胎细胞转化作用后认为:硅灰石很可能是一种对人类具有潜在危害的致癌物质。

在所研究的样品中,纤蛇纹石在无机强酸中较易被分解,但在Gamble溶液及酒石酸中的分解效果较差。可以想象,在人体的弱酸性环境中,纤维蛇纹石的分解是较慢的,而且纤蛇纹石表面的Mg²⁺、Fe²⁺等被部分溶解后,剩余的SiO₂成分会在表面形成一层保护层,阻止其继续分解。纤蛇纹石进入人体后,纤维表面具有很高的极性,表面OH⁻基团很容易与构成生物要素的氨基酸蛋白酶的极性成键,对细胞产生毒害作用,因此纤蛇纹石对人体的健康危害较大。利蛇纹石的结构是片状的,表面极性弱,对人体健康的影响远没有纤蛇纹石大。

① 董发勤,李国武,霍冀川,等. 矿物纤维在人体模拟Gamble溶液中的溶解行为研究. 岩石矿物学杂志, 本期.

② 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.

从粉尘的形态上来看,纤维状粉尘比粒状、片状粉尘危害要大得多,因为纤维粉尘直径小,表面活性大,与生物有机体会发生复杂的生物化学作用,从而危害健康。比较土状海泡石、坡缕石与相应的纤维状样品可以发现,尽管在微观上两者都是纤维状的晶体,但土状样品在 Gamble 溶液、酒石酸及盐酸中的分解程度要比纤维状样品高得多,因为,在结构上海泡石、坡缕石纤维状矿物粉尘结晶程度较高、晶格缺陷少^[2],其化学成分中 Al_2O_3 含量较高,而且 Al^{3+} 在八面体中的占位较多。 Al^{3+} 比 Mg^{2+} 电价高,与硅氧骨干中的 O^{2-} 、 OH^- 及孔道边缘的配位水联结较强。

从反应的难易程度来看,粉尘越易被溶解,其生物持久性就越低,对人体的危害就越小。但同时还要考虑溶解残余物的情况, SiO_2 在人体内的大量沉积对人体的健康具有重大影响。

矿物粉尘在模拟人体体液环境的 Gamble 溶液中和在有机酸、无机酸中一样,溶解后的最终产物都是以 SiO_2 为主的纳米级颗粒。目前的纤维致病假说建立在微米级上,显然,要揭示粉尘致病的机理,对生化反应在分子级别上的研究是至关重要的,这包括对纳米颗粒的形态、活性、沉积、运动及持久性等与生化反应的关系的研究。

5 结 论

(1) 矿物粉尘经酸性体系处理后,纤维状粉尘纤维变短、长径比减小、柔性减弱、端部变圆,部分溶解成串珠状;粗大颗粒松散塌陷,表面粗糙度增加;片状粉尘表现为变碎变细。

(2) 不同种类、不同形态的矿物粉尘在 Gamble 溶液、酒石酸及盐酸中的分解难易程度是不同的,片状及晶体细小的矿物粉尘较易溶解,纤维状矿物中硅灰石、蛇纹石较易溶解,纤维状海泡石、坡缕石溶解性相对较差,说明它们的生物活性也是不同的,因而对人体的危害性亦不同。

(3) 硅酸盐矿物粉尘在酸性环境中的溶解残余物具有向呈近球形的纳米级颗粒,主要成分是非晶态 SiO_2 转化的趋势。这种纳米级颗粒的致病机理值得深入研究。

(4) 矿物粉尘的危害性和其反应活性之间存在一定的关系,但粉尘的致病机理是相当复杂的,粉尘在生物体内的化学作用具有复杂性。不能仅用其反应活性来评价其危害性。

本文在成文过程中,得到西南工学院彭同江教授的悉心指导,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 董发勤,万 朴,潘兆鲁,等. 纤维水镁石(FB)应用矿物学研究. 成都:四川科学出版社,1997.
- 2 刘 杰译. 对纤维材料致癌要素的新认识. 国外建材译丛,1995,(1): 57~ 59.
- 3 冯启明,董发勤,李国武,等. 矿物纤维粉尘的活性及其危害性探讨. 非金属矿,1998(增刊): 50~ 54.
- 4 王延吉,陈庆春,周萍华,等. 硅灰石合成多孔二氧化硅. 非金属矿,2000,23(2): 8~ 10.
- 5 于少明,单承湘,杨保俊. 蛇纹石酸浸新方法研究. 非金属矿,1998(增刊): 71~ 72.
- 6 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.
- 7 刘京跃,梁淑容,李申德,等. 硅灰石对金仓鼠胚胎细胞转化作用. 中国医学科学院学报,1993,15(2): 132~ 136.

SEM Study of the Dissolving Behavior of Mineral Dusts and Its Biochemical Significance

Liu Fusheng, Dong Faqin, Li Guowu, Feng Qiming

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

Key words: minerals dusts, simulated human body fluid, SEM, biochemistry

Abstract

Minerals dusts are harmful to human health when a great amount of dusts, especially fibrous dusts, are taken into a human body. Through the digestive system, these dusts will come into the stomach and then are dissolved by acid and no influence will be exerted on health, but when dusts come into the breathing system, their reaction with the human body is very complex. They can move, be deposited, penetrate or be dissolved, and may cause cancer or silicosis. The dissolving process is simulated in this study.

SEM analysis was made of the residues of mineral dusts dissolved in the simulated human body fluid—Gamble solution, organic acid and inorganic strong acid. The results have revealed the following: the fibers of the fibrous mineral dusts become shorter, the length diameter ratio is reduced, the flexibility weakens, the ends become rounded and a part of fibers are dissolved and become strings of beads; the coarse grains are loose and collapsed and their surface roughness increases; planar dusts become granulated and fine; silicate mineral dusts have a tendency to be dissolved into subspherical nanometer-sized grains composed dominantly of SiO_2 . The authors further propose that it is of great value to study of the nosogenesis by dusts on the nanometer size.