

矿物纤维粉尘在酸中的稳定性 与化学活性研究*

冯启明 董发勤 彭同江 万 朴 李国武 宋功保

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002)

关键词 矿物纤维粉尘 耐酸蚀性 化学活性

摘要 通过对一些矿物纤维粉尘耐酸蚀性及其酸蚀残余物化学活性的测试分析和对矿物纤维粉尘的酸蚀历程尤其在酸蚀过程中其表面活性基团的变化及影响耐酸蚀性及其化学活性的诸多因素的较深入的探讨,并结合作者以前和前人的研究成果,探讨了矿物纤维粉尘耐酸蚀性强弱及酸蚀过程中表面活性基团变化与生物活性大小变化的关系。结果表明,矿物纤维粉尘的酸蚀持久性与其晶体结构、结晶度、晶格缺陷多少有关,也与其表面官能团种类、位置及裸露程度相关,与原粉尘及其酸蚀残余物的比表面积、微孔性质、数量、Lewis 酸位多少呈正相关。经酸溶蚀或经表面改性,矿物纤维粉尘潜在的生物毒性可以降低甚至完全消失。

在采矿、选矿、矿物材料制品加工生产及其使用过程中产生的矿物粉尘,对环境和人体健康都会产生程度不同的危害,尤以矿物纤维粉尘的危害性更为严重。目前,矿物粉尘问题在环境矿物学、公共卫生医学等领域已引起了普遍关注。近二十多年来,全世界科学家对矿物纤维粉尘致病的机理提出了不同的假说,诸如形态及粉尘大小假说、持久性假说^[1]等。另外,其表面物理化学特征(表面断键、活性自由基、活性中心、表面电性、催化性等)也是重要因素。矿物纤维粉尘能自行通过不同途径越过身体过滤系统进入体内,而直接途径是通过人体的呼吸系统和消化系统进入肺泡和胃内,机械刺入作用也可进入皮下组织。人体的呼吸系统和消化系统是较强的酸性环境,进入该系统的矿物纤维粉尘可能引起组织病变的相关因子很多,但其持久性(耐酸蚀性)是解释可被吸(食)入矿物纤维粉尘潜在致病作用最重要的指标^[2]。因此,系统研究常见矿物纤维粉尘在酸溶液中的稳定性(如酸蚀性)与矿物表面基团特征的关系、酸蚀前后其表面活性基团数量及种类的变化、位置的迁移、化学活性的变化及其原因、规律等,对了解矿物纤维粉尘在人体酸性环境下的潜在危害性(生物活性)大小有重要意义,还能为职业病医学、材料学对矿物纤维的安全性评价提供理论依据。

1 样品制备及测试

试样采自全国重要非金属矿山,选矿提纯后用X射线衍射物相分析检验其纯度,经机械加工至10~40 μm后分别用不同浓度的盐酸作酸蚀介质,按 $m_{固}:m_{液}=1:100$,在95~

* 国家自然科学基金资助项目(编号:49502025)部分成果

第一作者简介 冯启明,男,1958年生,教授,主要从事矿物材料和环境矿物学教学与研究工作。

收稿日期 1999-12-21, 改回日期 2000-07-02

100 ℃恒温下不停搅拌处理 1 h, 用滤纸过滤酸蚀残余物, 并用蒸馏水洗至滤液 pH \approx 7, 在 105 ℃下干燥至恒重, 用电子天平精确称量, 计算其酸蚀率; 将酸蚀残余物作吸附脱色试验: 以试样(200 目, 100 mg) 作脱色剂, 以新鲜菜籽油(10 ml) 作脱色介质, 放入 20 ml 带塞的试管中, 在水浴(95~ 100 ℃) 上加热 1 h, 并每 5 min 摇晃一次, 到时用滤纸过滤脱色介质, 在 7230 型分光光度计上(以蒸馏水作参比) 测定脱色后的菜籽油在 510 nm 处的吸光度 A_{510} , 以讨论其化学活性的变化。同时, 对残余物做 X 射线衍射分析, 并借助红外吸收光谱分析结果, 探讨矿物纤维粉尘在不同酸度条件下的溶蚀历程、溶蚀后表面特征(表面基团、纤维性、晶体结构等) 的变化、影响因素与其生物学危害作用的关系机理。

2 酸溶蚀结果与讨论

2.1 酸浓度对酸蚀率的影响

不同酸浓度下各试样酸蚀率特征见表 1。

表 1 不同酸浓度下各试样的酸蚀率 (wt%)
Table 1 Acid losses of samples at different acid concentrations (wt%)

试样	盐 酸 浓 度 / (mol·L ⁻¹)											
	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
土状坡缕石	11.90		14.84			18.02		18.06	20.60	22.47	24.55	26.10
纤维状坡缕石	9.36		13.06			16.83		17.10	18.00	20.46	21.10	22.81
土状海泡石	10.97		17.32			20.42		20.45	21.07	21.84	22.10	23.10
纤维状海泡石	11.02		15.20			15.51		15.53	17.95	19.45	20.39	24.25
蛇纹石石棉						43.17		44.56	45.13	46.46	47.32	50.49
斜发沸石	11.83		12.37			15.58		15.29	21.64	15.53	14.24	20.56
硅灰石	4.85	10.77		16.00	21.24	28.54	34.67					

测试者: 冯启明, 陈取锋。

从表 1 中可看出, 总的趋势是各试样的酸蚀率都随酸浓度的增大而增大, 而结晶程度较好的纤维状坡缕石和纤维状海泡石的酸蚀率较土状坡缕石和土状海泡石小, 蛇纹石石棉和硅灰石酸蚀率较大, 其在酸中的持久性较差。

2.2 酸浓度对酸蚀残余物化学活性的影响

用试样的脱色吸附性能—— A_{510} 来表征试样化学活性的相对高低, A_{510} 越小, 其脱色吸附性能越好, 化学活性越高, 反之则越低。

各试样酸蚀残余物化学活性见表 2。

从表 2 可见, 土状坡缕石和土状海泡石经浓度小于 1 mol/L 的盐酸处理后, 脱色性能较之纤维状者好得多, 但随着酸浓度的增大, 土状者酸活化产物的脱色性能急剧降低, 当大于 0.5 mol/L 时则低于原矿; 而纤维状者的脱色性能随酸浓度增大变化很小, 与原矿接近。斜发沸石的脱色性能在酸浓度低时最好, 随酸浓度增大, 其脱色性能逐渐变差。而蛇纹石石棉和硅灰石酸蚀残余物脱色性能受酸浓度影响很小。

2.3 酸蚀率最大时各试样晶体结构变化

对经 4 mol/L 盐酸溶蚀后的土状坡缕石、纤维状坡缕石、蛇纹石石棉、斜发沸石和经

0.6 mol/L 盐酸溶蚀后的硅灰石残余物进行 X 射线衍射物相分析, 其结果见图 1。从衍射图谱看, 纤维状坡缕石经 4 mol/L HCl 作用后, 其晶体结构未遭较大破坏(图 1b), 斜发沸石在 4 mol/L HCl 中转变成 H 型沸石(图 1d), 其他试样均表现出非晶质特征。

表 2 不同酸浓度下各试样酸蚀残余物化学活性(A_{510})

Table 2 Chemical activities of acid etched residue samples at different acid concentrations (A_{510})

试样	盐酸浓度/(mol·L ⁻¹)												
	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
土状坡缕石	0.517	0.180		0.258			0.682		0.857	1.064	1.086	1.137	1.180
纤维状坡缕石	1.156	1.180		1.187			1.097		1.097	1.086	1.108	1.108	1.086
土状海泡石	0.568	0.480		0.690			1.010		1.108	1.137	1.155	1.131	1.194
纤维状海泡石	1.097	1.012		1.108			1.036		1.155	1.301	1.309	1.222	1.260
蛇纹石石棉	1.137						1.065		1.102	1.155	1.131	1.143	1.222
斜发沸石	1.161	0.049		0.260			0.389		0.889	0.866	0.818	0.924	0.987
硅灰石	1.310	1.310	1.237		1.201	1.229	1.229	1.222					

原油 $A_{510} = 1.310$ 。 测试者: 冯启明, 陈取锋。

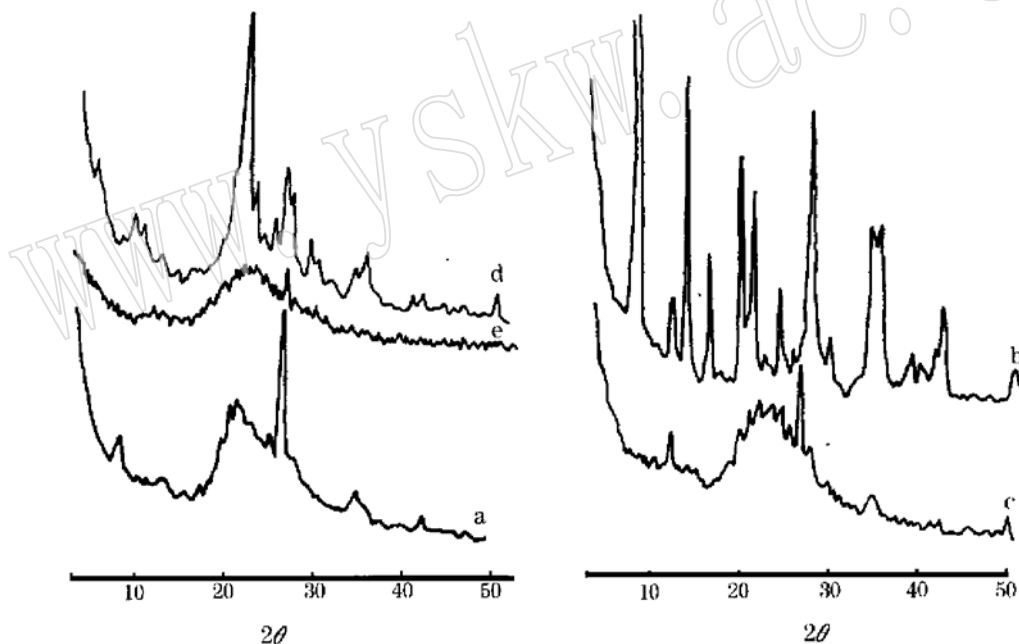


图 1 试样酸蚀残余物的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectra of acid etched residue samples

a—土状坡缕石; b—纤维状坡缕石; c—蛇纹石石棉; d—斜发沸石; e—硅灰石

(测试条件: Cu 靶, 石墨单色器, 40 kV, 30 mA; 测试者: 李国武)

3 酸蚀历程及化学活性变化机理探讨

3.1 坡缕石和海泡石

坡缕石与海泡石的化学成分、晶体结构、物化性能均相似, 故这里仅讨论坡缕石。根据

表1中坡缕石的酸蚀率和表2中坡缕石酸蚀残余物的化学活性特征、变化规律,可以认为,在坡缕石的晶体结构中,八面体层中的阳离子主要是 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ,与 O^{2-} 、 OH^{-} 呈配位关系的 Mg^{2+} 主要占据八面体带边缘位置,而 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 占据八面体带中间位置,在酸浓度较低时,首先是八面体边缘部分的 Mg^{2+} 被 H^{+} 置换而析出,此时其晶体结构未受较大影响。由于析出的仅是边缘部位的 Mg^{2+} ,故此时酸蚀量较小。低价的 H^{+} 由于半径小而并未完全占据八面体中 Mg^{2+} 的位置,从而表现出更多的酸性位,此时吸附脱色性能很好;随着边部八面体中阳离子被 H^{+} 取代的增多,原位于孔道边缘的与八面体层边部阳离子呈配位关系的结晶水则可能呈自由状态,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥时易脱去,使孔道增大,从而增大了内表面积,与坡缕石中的三种活性中心一起构成较强的吸附作用,能强烈吸附菜籽油中的有机色素物质。随着酸浓度增大,位于八面体层中间部分的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 可被 H^{+} 依次取代,溶蚀率逐渐增大,此时位于硅氧四面体层中与活性氧同高度(\bar{a})的与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 呈配位关系的 OH^{-} 可能游离出来与 H^{+} 结合,加上 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的溶出,使其酸性位减少,部分未与 OH^{-} 结合的半径很小的 H^{+} 难以支撑起八面体层,此时四面体层靠近,结构塌陷,内孔道减少,比表面积减小,故随 H^{+} 浓度增大,脱色吸附性能变差,土状坡缕石经 4 mol/L HCl 溶蚀后的残余物的X射线衍射图谱(图1中的a)及红外吸收光谱^[3]特征与上述理论分析是一致的。纤维坡缕石酸蚀率小,酸蚀残余物化学活性低,这些与其成分中 Al_2O_3 含量较高及 Al^{3+} 在八面体层中的占位有关,因为 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,这与其热分析的结果^[4]是一致的。同时,纤维坡缕石结晶程度好,晶格缺陷及晶格缺陷位的电荷不平衡点少,Lewis酸性位少,比表面积及孔隙率小,因此,残余物脱色性能差。以上表明,土状坡缕石在强酸体系中酸蚀量大,但在人体的弱酸环境下经较长时间作用后其结构很可能遭受破坏,即持久性较差,对人体的危害性相对很小,这为土状坡缕石在加工时产生的粉尘对人体的影响程度及经酸活化后的活性白土用于食用油脂脱色净化处理的食用安全性评价提供了理论依据。

3.2 蛇纹石石棉

由于蛇纹石石棉的晶体结构特点,导致其纤维外表面裸露出更多的 OH^{-} ,HCl电离出的 H^{+} 首先易于与其表面的 OH^{-} 作用,导致与 OH^{-} 呈配位关系的 Mg^{2+} 和八面体层中的其他阳离子随 OH^{-} 的离解而裸露于外表面变得不稳定,从而易进入溶液,使其酸蚀量随 H^{+} 浓度增大而增大,而酸蚀残余物为非晶态 SiO_2 (图1中的c)。表面电位也由原样的 4.61 mV 变为 -31 mV ^[5],因此表面Lewis酸位减少,吸附脱色性能差。然而,温石棉具有较强的生物活性,当其进入人体的弱酸环境后,易与在酸性溶液中带有较多正电荷的蛋白质发生电性作用,其表面的 OH^{-} 官能团易与构成生物要素的氨基酸蛋白酶的极性成键,即易在细胞膜等生物大分子物质上发生脂质过氧化反应,从而破坏其膜的完整性,使细胞膜崩解而致病。因此,通过改性将温石棉表面具活性点的 OH^{-} 加以阻塞,使其失去致病的生物活性,提高其使用安全性,在工业生产上有重要意义。例如用氯化铝和柠檬酸铝处理温石棉能明显抑制温石棉的生物活性^[6]。

3.3 硅灰石

在硅灰石晶体结构的硅氧四面体内无 Al^{3+} 取代 Si^{4+} ,八面体中的 Ca^{2+} 可被等价的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 代替,因而电价饱和,内无孔隙,比表面积小,原样表现出更强的惰性。在盐酸溶液中, Cl^{-} 易与 Ca^{2+} 结合成易溶于水的 $CaCl_2$, H^{+} 进入结构中夺取结构中的 O^{2-} ,随

着 H^+ 浓度增大, 最终残余物为非晶态 SiO_2 (图 1 中的 e), 硅灰石原粉尘的化学惰性和极差的耐酸蚀性并不意味着硅灰石是一种安全的工业粉体原料, 有人通过硅灰石对金仓鼠胚胎细胞转化作用的研究后认为, 硅灰石很可能是一种对人类具有潜在危害的致癌矿物纤维物质^[7], 其酸蚀残余物——无定型 SiO_2 能使大鼠肺脏产生以细胞性结节为主的病变^[8]。因此, 在硅灰石加工行业降低工作场所的粉尘浓度, 对保护工人健康实属必要。

3.4 斜发沸石

斜发沸石在低浓度的酸性条件下, 主要表现为孔道中可交换阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 被 H^+ 取代而溶出, 多转变为 H 型沸石, 内部孔道增大, 总表面积尤其是内表面积增大, 剩余电荷增多 (不等价离子交换所致), 所以, 脱色吸附性能较好。但随着 H^+ 浓度增大, 晶格骨架中的 Al^{3+} 被逐渐溶出, 晶格有部分塌陷, 孔道和相应的比表面积减小, 脱色性能降低。经 4 mol/L HCl 溶蚀后的残余物多为 H 型沸石, 也有非晶质化的特点 (见图 1 中的 d)。国内学者对沸石尘体外细胞毒性研究表明, 国内颗粒状斜发沸石尘的溶血毒性较低, 但同时指出, 天然斜发沸石有较强的溶血作用, 对大鼠腹腔巨噬细胞有较强的细胞毒性, 这可能与沸石产地、沸石本身的结晶程度、形态、所含游离 SiO_2 多少有关^[9]。

4 结 论

(1) 矿物纤维粉尘的酸蚀持久性与其晶体结构类型、结晶度、晶格缺陷多少, 矿物表面官能团的种类、位置及裸露程度密切相关。结晶程度好、晶格缺陷少, 耐酸蚀性强, 表现出较强的生物活性。如纤维海泡石生物毒性大于土状海泡石。表面裸露较多的 OH^- , 则耐酸蚀性较差; 矿物粉尘在体外的酸蚀残余物表面基团多, 完全不同于原粉尘的类型, 这对体内酸性环境下矿物粉尘的生物溶解残余物有类比价值。

(2) 矿物粉尘及其酸蚀残余物的化学活性与其比表面积、微孔性质和数量及 Lewis 酸位多少相关, 而这又由其晶体结构特点、阳离子交换容量大小及酸活化条件决定。

(3) 矿物粉尘的生物活性主要受其表面基团种类、表面电位及生物持久性制约, 其化学活性与生物活性似乎没有联系, 但其生物活性表现之一为其表面离子或活性基团与生物细胞膜作用而发生病变, 而在酸性介质中表面活性基团不易丧失者其生物毒性相对较大, 但化学活性较低。

(4) 受酸溶解或经表面改性的矿物纤维粉尘, 其潜在的生物毒性可以降低甚至消失, 如温石棉在酸性介质中具生物活性的 OH^- 丧失后, 残余物非晶态 SiO_2 的生物毒性则比原粉尘小得多, 用改性剂将其活性点堵塞, 可以降低其生物活性。

参 考 文 献

- 1 朱惠兰. 石棉致恶性肿瘤的研究进展. 工业卫生与职业病, 1988, (3): 176~179.
- 2 刘 杰编译. 对纤维材料致癌要素新认识. 国外建材译丛, 1995, 24(1): 57~59.
- 3 刘京跃. 矿物纤维致突变及致癌的细胞学和分子生物学研究进展. 国外医学卫生学分册, 1991, (9): 129~133.
- 4 郑自力, 鞠党辰, 唐家中, 等. 坡缕石的脱水作用及其与八面体阳离子相互关系研究. 矿产综合利用, 1996, (6): 16~18.
- 5 冯启明, 董发勤, 万 朴, 等. 矿物纤维粉尘表面电性及生物学危害作用探讨. 中国环境科学, 2000, 20(2): 190~

- 192.
- 6 郭纯刚, 刘世杰, 尹 宏. 纤维水镁石与经铝剂处理的温石棉对巨噬细胞毒性比较. 中华预防医学杂志, 1995, (4): 219~ 221.
- 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的研究. 中国医学科学院学报, 1993, 15(2): 132 ~ 136.
- 8 陆志英, 关可仁, 施达珍, 等. 白炭黑粉尘对肺病的作用. 职业医学, 1988, 107(4): 18~ 22.
- 9 吴卫东, 刘树春. 沸石尘体外细胞毒性研究. 职业医学, 1992, 19(2): 76~ 77.

Study on Stability and Chemical Activity of Mineral Fiber Dusts in Inorganic Acid

Feng Qiming, Dong Faqin, Peng Tongjiang,
Wan Pu, Li Guowu, Song Gongbao
(Institute of Mineral Material and Applications, Southwest
Institute of Technology, Mianyang 621002)

Key words: mineral fiber dusts; acid resistance; chemical activity

Abstract

According to the tests for the stability of some mineral fiber dusts in inorganic acid and chemical activity of acid_etched residue, the authors discuss the acid etching process of mineral fiber dusts, especially the changes in surface active groups in the acid etching process, and the factors that affect acid_resistance and chemical activity of mineral fiber dusts. Besides, on the basis of the results of the tests combined with the previous research results of the authors and predecessors, the authors discuss the relationships between the acid_resistance of mineral fiber dusts and the changes of surface active groups in the acid etching process with the bioactivity. The tests indicate that the acid resistance of mineral fiber dusts is related to the crystal structure, crystallinity and quantity of lattice defects, as well as the types and position and exposure degree of the groups. Besides, it is in positive correlation with the specific surface area, properties and number of microholes, and quantity of Lewis acid sites. After acid attack or surface modification, the latent biological toxicity of mineral fiber dusts may be reduced or even disappears totally.