

纤维水镁石的环境安全性研究*

董发勤 万 朴 周开灿

(西南工学院, 绵阳 621002)

刘 杰

(陕南石棉矿, 陕西宁强 724401)

罗素琼* *

(华西医科大学, 成都 610044)

关键词 纤维水镁石 环境 矿物粉尘 安全评估

由于大量纤维日益广泛地应用于众多的工业领域, 非职业接触已不可避免, 故而评价天然和合成纤维的环境安全性很有必要。与石棉有关的几种严重疾病(包括几种肿瘤), 引起人们对石棉状纤维的恐慌^[1]。

水镁石纤维是自然界产出的唯一不含硅的高镁纤维材料, 在我国最早发现、最早使用。陕南黑木林纤维水镁石矿床, 与温石棉共生, 曾一直与温石棉混同, 商品名为“水镁石石棉”, 国家储委也将其归入温石棉类。从物理、化学性质和成本等综合因素比较, 水镁石纤维是较为理想和廉价的温石棉代用品^[2]。本文从纤维水镁石粉尘的污染特征、接尘人群的流行性病学调查、体外试验和动物试验结果等方面综合评估这种纤维的环境安全性等级。

1 纤维水镁石粉尘的污染特征

作者调查了世界唯一开采的纤维水镁石矿山。

污染产生于爆破、选矿、装卸、运输等过程。污染源主要有: 线性污染源工作面, 其中露天爆破产生的污染物上扬高度达 20~40 m, 污染物有巨大动能; 点污染源主要是选矿车间, 排放量很大; 面形污染源为尾矿堆, 长约 1 km, 宽 50~100 m, 主要是细粉末参与污染; 运输线和矿仓形成间歇式线型污染。以上过程还形成二次污染, 也是远距离污染的根源。粉尘污染物相主要有: 纤维水镁石、温石棉、蛇纹石、少量的碳酸盐, 均为无机型固体。它们与载运介质空气、水形成污染相, 主要是气溶胶和悬浊液。

矿区粉尘浓度现场测定为: 一选厂最高为 67.5~95.0 mg/m³, 最低 4.0~8.5 mg/m³; 二选厂最高为 65.5~97.5 mg/m³, 最低 3.75~10.80 mg/m³。粉尘矿物的构成如下: 一选厂粉尘中纤维占 20%~40%, 颗粒占 60%~80%; 纤维中温石棉占 18%~36%, 纤维水镁石占 2%~4%; 二选厂粉尘中纤维占 25%~40%, 纤维水镁石占 22%~36%, 温石棉占 3%~4%; 在矿区粉尘中纤维占 30%~45%, 其中纤维水镁石占 18%~24%, 温石棉占 18%~26%。粉尘吸

湿性强, 部分溶解, 表面多带有正电性, 扩散性较低。分散度: $< 0.25 \mu\text{m}$ 为 5% ~ 10%, $0.25 \sim 2 \mu\text{m}$ 为 70% ~ 75%, $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 为 10% ~ 15%, $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 为 5% ~ 10%, $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 为 5%, $> 8 \mu\text{m}$ 为 $< 5\%$ 。

据 Sutton 大气污染扩散方程测算单源污染半径为 400 ~ 500 m, 最大着地浓度约 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$; 多源污染半径 4 km, 最大着地浓度约 $28 \text{ mg}/\text{m}^3$ [3]。

纤维水镁石污染水体导致水中 $[\text{Mg}^{2+}]$ 增加, $[\text{HCO}_3^-]$ 降低, 总矿化度和 pH 值上升。

2 接尘人群的流行病学调查

矿区工作人员及居民均是直接被动接尘者。该矿自 1951 年建厂, 至 70 年代以前主要为手工开采, 产品以温石棉为主; 80 年代初采用机械化采选, 主要开采纤维水镁石, 防尘意识增强, 除尘设备起到明显的降尘作用。40 余年来, 职工人数变动幅度大, 1959 年曾有职工 2 900 余人, 现有职工 750 人(近 10 年没有大的变动), 给职业病统计调查带来很大困难。自 1963 ~ 1988 年, 尘肺发病累计发病总人数 49 人(表 1), 其中 2 例煤肺, 2 人调离, 7 人死亡, 最高累计患病率 5.33%, 平均患病率低于新康矿(3.32%), 远低于石棉制品厂(上海, 57.75%) 和全国平均水平(10%, 1979 年 25 个石棉矿山平均); 累计死亡率最低, 为 2.27%(新康矿为 4.65%, 上海石棉制品厂为 9.36%)。

表 1 尘肺检查及发病情况

时 间	受检人数 (人)	0~ 期 (人)	期 (人)	期 (人)	+ 期 (人)	发病率(%)	备 注
1970 年前	246	13	8	0	8	2.8	
1972 年	288	13	7	1	8	2.8	期死 1 人
1974 年	292	13	7	1	8	2.8	
1977 年	402	7	11	2	13	2.67	
1978 年	46	5	21	1	22	2.93	、 期各死 11 人
1980 年	54	11	19	1	20	2.67	调走 期 2 人
1981 年	488	9	25	1	26	3.46	
1982 年	66	6	27	2	29	3.86	期死 2 人
1983 年	556	8	31	2	33	4.4	
1985 年	526	29	36	3	39	5.2	
1988 年	534		35	5	40	5.33	期死 2 人

注: 据黑木林矿卫生所资料

从本矿尘肺发病统计结果看, 患者最小年龄为 41 岁, 最大 69 岁, 平均接尘年龄为 29 岁, 平均发病年龄 51.5 岁。不同工种间尘肺发病率差异不大。 期尘肺患者接尘年限发病以 26 ~ 30 a 为最多; 0~ 期发病期最短 10.6 a, 最长为 30.7 a, 平均 18.6 a; 期尘肺潜伏期最短为 8.3 a(为唯一女性患者, 筛选工), 最长 32 a, 平均潜伏期为 23.4 a。 期尘肺患者只有几例。患者从 0~ 期晋升为 期年限最短为 5 个月, 最长为 16.2 a, 平均晋级年限 4.8 a; 期晋升为 期最短为 4.2 a, 最长为 11.9 a, 平均 7 a。没有 期病患者, 也无间皮瘤、胸膜斑及矽肺病患者。

生活区及污染区农民病例调查表明, 建矿以来没有因粉尘扩散而出现石棉病病例; 农作物、植物、生禽等也未有异常记录。

通过对长期使用纤维水镁石制品的厂家调查, 特别是几十年的老用户如吉林柳河白板厂、

辽宁锦西微钙厂的接尘工人病例分析,使用、加工纤维水镁石 20~25 a 的一线工人均未出现恶性症状职业病,连尘肺患者也极少^[3]。

调查表明,纤维水镁石是迄今未发现不良影响的安全的矿物纤维。

3 体外实验结果

包括溶解性试验和体外细胞与粉尘矿物作用试验。细胞和粉尘间(纤维)没有考虑纤维的耐久性,甚至非常易溶的纤维也会对细胞起作用,这与生物体内的持久性表现结果很难联系起来。因此,矿物粉尘或纤维在再造或模拟近似生物环境中的稳定性、溶解性或持久性可以评价矿物纤维粉尘的生物行为。

(1) 纤维水镁石在无机物中的溶解性:纤维水镁石和块水镁石均微溶于水,溶解度随水温升高而增加,在 100 °C 时溶于水中的 Mg^{2+} 可达 82 $\mu g/g$ 。

水镁石可溶于所有的无机铵盐,作用较强烈的无机铵盐有 NH_4VO_3 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4HPO_4 、 $(NH_4)_2HPO_4$,并能生成多种复合镁铵盐,其中绝大多数溶解度较大。浓度、温度、细度及水镁石中 Fe^{2+} 的含量影响溶解速度。

水镁石在强酸如 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HNO_3 中几乎全溶,标准酸蚀量大于 99%;在强碱中如 $NaOH$ 、 KOH 中几乎不溶,标准碱蚀量小于 0.5%。静置酸蚀量随酸的种类、时间、纤维长短而变化,但最终腐蚀量与标准酸蚀量十分接近。所有的酸蚀残余物均无弹性和强度,彻底丧失纤维特性。

水镁石在无机弱酸中亦可溶解,如在极弱酸 HBO_3 中溶解量达 38.5%;在 25% 的 HCl +柠檬酸+乙酸的混合酸中溶解量可达 97.6%;在 $pH=0.9\sim 2$ 的 $HCl-KCl$ (25%) 的缓冲溶液中溶解量可达 34.26%。

(2) 纤维水镁石在有机物中的溶解性:纤维水镁在有机小分子弱酸中均有很大的溶解性,在一些食用酸性液体中亦然。在乙酸中溶解量可达 94.16%(乙酸浓度为 16%);在 10% 柠檬酸中溶解量可达 87.59%;在 2% 的草酸中溶解量最大,生成砖红色草酸盐沉淀。在 25% 的乙酸中静置浸蚀 120 h,酸蚀量可达 98.32%;在一般食用醋中静置浸蚀,最大溶解率为 84.15%(3 d)。水镁石亦可在有机铵盐中溶解,溶解速率低于无机铵盐^[4]。

由上可见,纤维水镁石是在酸性环境中极易溶解的非持久性矿物纤维,在水中或有 NH_4^+ 存在的环境中亦可溶解,这是与其它纤维类粉尘最大的不同之处。

4 动物试验结果

动物实验采用判别纤维矿物生物活性最灵敏的和直接的腹膜与膜腔内注射。

天然水镁石纤维磨细至 5 μm 以下(以 2~5 μm 居多);长径比大于 5:1,纤维纯度大于 98%,主要杂质是磁铁矿和蛇纹石粉尘。酒精洗涤。剂量为 10 mg。用注射用水稀释注入。

本次大白鼠动物试验初步结果显示,纤维水镁石引发间皮瘤的水平与温石棉持平;引发肺癌的水平仅有温石棉的 1/3(2%~3%);温石棉为 6%,蓝石棉则更高;与苯丙萘同时作用于组织,纤维水镁石与苯丙萘没有协同效果,而温石棉和蓝石棉则有较强的协同效应。试验动物对纤维水镁石的生理反应周期加长,病态反应时间延后,如大白鼠的等时存活率和寿命比对照组高出一倍以上。

Wanger 在 1976 年曾用水镁石粉尘与蓝石棉、直闪石、温石棉、陶瓷纤维、玻璃纤维等做过生物活性对比试验,其间皮瘤发病率低于蓝石棉,与温石棉相当,说明水镁石有生物活性^[5]。

试验表明, 纤维水镁石有一定的生物活性, 其潜在致病性与硅灰石相当, 略低于坡缕石。

5 讨 论

(1) 流行病学调查是评估矿物纤维安全性的首选方法。陕南纤维水镁矿及矿区周围、纤维水镁石的长期用户的初步调查尽管受到某些不稳定因素的制约, 但调查明确显示纤维水镁石粉尘危害幅度低, 没有恶性职业病病例出现。

(2) 溶解性试验及其所代表的生物持久性趋势与人群调查的结果是一致的, 即高溶解性矿物粉尘的存留时间短, 易于清除。

(3) 动物试验中的无协同效应及低(1/3)的肺癌发病率与人群调查的结果也是一致的, 其较高的间皮瘤发病率与试验方式有关, 不同于人体吸入纤维的自然生理过程。

(4) 决定纤维矿物粉尘生物活性与危害性除纤维特性外, 矿物的表面特征是纤维控制生物活的关键因子。

(5) 据矿物名称划分环境矿物或评估其安全性是不严谨的, 而应深入探讨矿物的主导活性及健康效应。纤维水镁石是被验证安全的、没有致病性的矿产品, 也是温石棉的理想代用品。

参 考 文 献

- 1 Santaren J and Alvaraz A. Assessment of the health effects of mineral dusts. *Industrial Minerals*, 1994, 319 ~ 107
- 2 董发勤, 潘兆鲁, 万朴. 陕南纤维水镁石应用矿物学研究. *地球科学*, 1993, 18(5) 642
- 3 Dong Faqin, Pan Zhaolu, Liu Xueze et al. Pollution and hyposstatic health of fibrous brucite. In: Abstracts of 29th IGC, Vol. 1 of 3, Kyoto, Keirin Association, 1992. 218
- 4 Dong Faqin, John Huang and Wan Pu. The solubility and health effect of fibrous brucite. In: Abstracts of 30th IGC, Vol. 1, Beijing, 1996. in press
- 5 Wangner J C, Berry G and Skidmore J W. Occupational exposure to fibrous glass. In: Proceedings of Symposium. Maryland: HEW, 1976. 193 ~ 197

Environmental Safety Investigation on Fibrous Brucite

Dong Faqin Wan Pu Zhou Kaican

(Southwest Institute of Technology, Mianyang, Sichuan 621002)

Liu Jie

(The Asbestos Plant of Shannan, Ningqiang, Shanxi 724401)

Luo Suqiong

(Huaxi medical University, Chengdu 610044)

Abstract Fibrous Brucite has some biological activities in animal experiments with vitri-injection, but population investigation gives a series of information such as low ratio pneumoconiosis, nosilicosis and lung cancer in dust touched workers. Results of solubility test show that brucite dusts are easily dissolved in all strongly or weakly inorganic and organic acids, ammonium salts, buffer solution and water. In addition, stay time of brucite dusts is shorter in human body. So, it is easily cleared from human body. Finally, the authors conclude that fibrous brucite is a kind of safe and non-pathogenic fiber.

Key words: fibrous brucite; environment; mineral dust; safety assessment