

STUDY ON THE CHRYSOTILE ASBESTOS
AND ITS SAFETY USAGE IN CHINA



董发勤 著

中国蛇纹石石棉 研究及安全使用

非
外
借



科学出版社

中国蛇纹石石棉研究及安全使用

董发勤 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从对比研究蛇纹石石棉、角闪石石棉及石棉代用品的矿物、材料和环境特性的角度,系统总结蛇纹石石棉的应用矿物学,石棉矿物纤维的溶解与变化行为,石棉矿物粉尘自由基释放类型,石棉及其代用品的细胞毒性、动物实验结果,石棉代用品开发利用现状,中国石棉职业病状况和环境安全变化调查,国外蛇纹石石棉安全使用评估方法与标准,以及如何科学公正地对待蛇纹石石棉等方面的最新成果与安全使用进展。

本书适合地质、材料、环境、公共卫生研究人员和从事非金属矿物开发、矿产资源绿色综合利用、环境质量安全评价工作的科技和工程技术人员使用,也可作为上述相关专业本科生和研究生的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

中国蛇纹石石棉研究及安全使用/董发勤著. —北京:科学出版社,2018. 8
ISBN 978-7-03-058377-2

I. ①中… II. ①董… III. ①纤蛇纹石-研究-中国 IV. ①P578. 964

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 168326 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:王萌萌

责任印制:张 伟 / 封面设计:俞 卓

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018 年 8 月第一次印刷 印张:26 1/4

字数:510 000

定价:168.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

石棉是一种使用历史悠久、应用广泛的纤维状硅酸盐矿物的商品名称,英文商品名统称为 asbestos,它包括一切柔软且具有纤维状结构及劈分特性,具备可纺性能和优良力学、热学、电学、化学性能的硅酸盐类天然纤维矿物产品,因其抗拉强度和挠性高,耐蚀和耐热侵蚀性、耐火性、电绝缘性和绝热性良好,而成为重要的增强、防火、绝缘和保温材料。

石棉的使用尽管已经有 4500 年左右的历史(古埃及、中国周代已能用石棉纤维制作织物),但大量开采并发展其制品业,是在第二次世界大战期间才开始的。其使用大体可分为三个阶段:①20 世纪 40 年代前,主要以其柔软和耐火性质应用于纺织类制品业,故早期将可劈分为柔软纤维的蛇纹石和其他有相似性质的硅酸盐矿物纤维统称为石棉。②20 世纪 40~90 年代,其物理和化学特性得到全面利用,广泛应用于各种现代工业中。这一阶段,由于矿物应用工程的发展和蓝石棉的应用,石棉可分为蛇纹石石棉(chrysotile asbestos,温石棉,国外有人将其归为白石棉)和角闪石石棉(amphibole asbestos,主要有蓝石棉或青石棉)两类产品。直到 20 世纪 90 年代,角闪石石棉被禁止使用之前,两者一直被开采利用,其应用领域已明显超出“石棉”的范畴,石棉消耗量在 1975 年曾达到创纪录的 509 万 t,主要用于机械传动、制动以及保温、防火、隔热、防腐、隔声、绝缘等方面,其中较为重要的是汽车、化工、冶金、电器、交通、机械、建筑业、航空航天以及国防尖端技术等领域。③20 世纪 90 年代后,随着材料工业和矿业科技的发展,蛇纹石石棉纤维的应用领域已拓宽到各种复合材料,特别是基于应用矿物学和矿物材料学、环境矿物学的发展,其晶体化学微观特性及相关物理性能的可控改造与开发,正在向增强型纤维矿物安全可控性材料和天然纳米矿物材料等新型资源与应用材料方向发展,基本上脱离了原纺织石棉的传统应用领域。

蛇纹石石棉一直是我国原国土资源部所列的全国 34 种优势矿产之一,其消费量、产量、储量分别居世界第一、第二、第三,因此,广受国内外关注。其纤维具有极好的劈分性和柔软可纺性,以及优良的抗拉性、保温隔热性、绝缘防腐性及耐碱性、耐压、耐摩擦、密封性能和天然纳米管属性,目前还没其他人造纤维在综合性能和价格上能够更好地取而代之。另外,它可以与金属、陶瓷纤维、石墨、玻璃纤维等制成各种复合材料用于制造航天器部件等,从而用于航空、航天、潜艇、火器等方面。其 3000 多种制品涉及 20 多个工业部门,已形成与安全、能源、环境有关的产业长链。预测今后 15 年国内蛇纹石石棉年需求量仍在 30 万~40 万 t,但其中 25%仍

要靠进口补充。

然而,1924年W. E. 科克宣布发现了“石棉肺”病变,1967年一个美国人死于石棉肺并获得赔偿,蛇纹石石棉的安全性受到质疑,成为有争议的矿物资源之一。石棉纤维等粉尘的污染造成健康危害的潜伏期都较长,近40年来才发现长期接触石棉粉尘而导致石棉肺或致癌的问题,由此引起广泛关注是正常的,更应该对此给予高度重视。科学家也一直在深入研究,进行科学的使用安全性评价,但有的发达国家与集团利用一般人不了解蛇纹石石棉和角闪石类石棉的显著差异性以及维护代用纤维利益等目的,笼统宣扬“石棉”有害,是不科学的,也是不公正的。

为此,中国非金属矿工业协会委托董发勤教授就“中国蛇纹石纤维安全使用及进展”进行专题研究。《中国蛇纹石石棉研究及安全使用》一书根据作者30多年的系统研究成果和上述委托课题的工作,对蛇纹石石棉及代用品的矿物学、环境矿物学及其纤维粉尘环境医学,蛇纹石石棉等纤维物质的职业病,中国蛇纹石石棉代用品开发利用现状,国内外目前对蛇纹石石棉安全使用的研究与相关法规评价等一系列问题进行了深入研究与总结。

这是迄今为止对蛇纹石石棉的基础矿物学、应用矿物学、矿物材料学、纤维粉尘环境矿物与医学和蛇纹石石棉工业安全发展论述较为系统完整的论著,且提出了需要进一步深入探究的问题。在当今资源、能源、环境、人体健康成为重要热点的时代,该书不仅具有重要的理论价值,还具有十分重要的现实意义。

万 朴

2018年3月

前 言

蛇纹石石棉是大自然赋予的性能优良、储量丰富、价格低廉的矿物纤维材料。如何安全有效地使用这种纤维是需要认真对待的问题。石棉这类矿物纤维的实际应用与其产出及使用的环境、劳工安全和经济发展,甚至政治经济形势的因素有关。这个复杂的命题更需要科学家从本源、多学科、多角度来揭开广为关注的蛇纹石石棉的神秘面纱,提升其认知水平并揭示其最新进展。

作者课题组分别从蛇纹石石棉的应用矿物学特性、矿物纤维的溶解与变化行为、矿物粉尘自由基释放类型、石棉及其代用品的细胞毒性、石棉代用品开发利用现状、中国石棉职业病状况和环境安全变化调查、国外蛇纹石石棉安全使用评价、科学与公平对待蛇纹石石棉等方面,比较客观全面地论述蛇纹石石棉的最新研究进展与安全使用现状。

本书汇集了国家自然科学基金重点项目“可吸入矿物细颗粒与常见菌的近尺寸作用研究”(No. 41130746, 2012~2016年),国家自然科学基金面上项目“生物活性矿物纤维表面介体及其活化机理研究”(No. 49502025, 1996~1998年)、“矿物微(尘)粒与人体宿主菌群的作用机制与毒性效应研究”(No. 40072020, 2001~2003年)、“中国典型温石棉与主要人工代用纤维的致突变性及其机理研究”(No. 41472046, 2015~2017年)、“大气细颗粒物($PM_{2.5}$)重金属形态分析及对释放自由基的影响”(No. 41572025, 2016~2018年),国家自然科学基金青年基金项目“纤蛇纹石石棉纳米线型残存物的细胞毒性作用研究”(No. 41602033, 2017~2019年),全国优秀青年教师奖项目“生态环境矿物材料及其粉体环境生物活性(毒性)研究”(2003~2007年)等项目的研究成果。全书共十章,其中,第1章由董发勤撰写,第2章由彭同江、马国华、陈吉明、刘海峰、李明、孙金梅撰写,第3章和第4章由董发勤、李国武、宋功保、刘福生、赵玉连撰写,第5章由贺小春、董发勤撰写,第6章由邓建军、董发勤、霍婷婷、马骥、吴逢春、王利民撰写,第7章由谭道永、荣葵一撰写,第8章由兰亚佳、马骥、董发勤、李刚、王绵珍、罗素琼、王继生、王治明、郭术田、周鼎伦撰写,第9章由陈吉明、董发勤、李刚撰写,第10章由董发勤、邓建军、兰亚佳、霍婷婷撰写。全书由董发勤教授统稿,贺小春、谭道永博士研究生负责初稿的整理工作,秦永莲、罗昭培、周青、郭玉婷、马杰、孟繁斌、周琳、刘金凤等博士/硕士研究生也参加了部分文件和文字加工工作。

本书的编写和出版,得到西南科技大学、四川大学华西公共卫生学院、四川绵阳四〇四医院、阿拉山口顺达有限公司、中国非金属矿工业协会、武汉理工大学、青

海茫崖石棉矿、青海祁连纤维材料有限责任公司、陕西陕南石棉矿、重庆石棉制品总厂等合作单位的支持,同时得到西南科技大学各级领导的关怀,在此表示衷心感谢。本书的研究成果,大部分在西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室和矿物材料及应用研究所完成(研究生代群威、甘四洋、霍婷婷、刘立柱、耿迎雪、谭媛等),其他在四川大学、四川绵阳四〇四医院(研究生王洪州、姜琪、叶薇等)、武汉理工大学、陆军军医大学(第三军医大学)检验系、北京大学化学与分子工程学院完成,所有成果都汇集了全体研究者的辛勤劳动。在长期的合作研究过程中也与加拿大劳伦丁大学测试分析中心的 Huang 教授、日本青森大学的 Yada 教授进行了合作和交流,还获得了日本劳动部国家工业卫生研究所 Kohyama 教授和德国 Justus-Liebig 大学地质研究所 Strubel 教授提供的生物活性实验资料协助。在此,还要特别感谢为本书作序的矿物材料界老前辈万朴教授。最后,作者对书中引用文献的所有著作权人表示真诚的谢意。

本书于 2010 年得到中国科学院科学出版基金项目资助,作者在此对审稿专家和帮助本书编写、校稿、出版的所有同志表示最衷心的感谢。

本书主要从对比蛇纹石石棉、角闪石石棉和石棉代用品的矿物、材料和环境特性的角度撰写。诚然,由于作者水平、经费和时间等因素制约,很多问题还没有研究清楚,久拖未解的难题也不少;初步结论与认识也有待后续学者的研究和时间的验证。期待更多的矿物学家、环境学家和公共卫生学家加入这个行列。为方便读者,书中增加了关键词中英文对照表,但书中对石棉及其代用品的环境质量与安全评价方法对比分析还不够深入,部分内容也有尚欠成熟或存在疏漏之处,欢迎读者批评指正。

董发勤

2018 年 5 月

目 录

序

前言

第1章 石棉矿物的环境与人体安全性研究	1
1.1 石棉矿物的范围界定	2
1.2 纤维粉尘纳米协同生物效应对石棉矿物安全性的影响	3
1.3 跨学科开展石棉及代用纤维的安全性评估	5
1.4 重视石棉代用纤维的安全性评估	6
1.5 坚持开展石棉及其代用纤维安全性评估	7
1.6 石棉粉尘与大气污染物的混合毒性研究	9
参考文献	11
第2章 中国蛇纹石石棉及其代用纤维的应用矿物学特性	13
2.1 蛇纹石石棉的矿物学特征	13
2.1.1 化学成分	15
2.1.2 晶体结构	17
2.2 蛇纹石石棉的形态与物理化学性能	20
2.2.1 蛇纹石石棉的形态与比表面积	20
2.2.2 物理性能	22
2.2.3 化学性能	27
2.2.4 加工性能	32
2.2.5 蛇纹石石棉的应用与开发	34
2.3 部分纤维状硅酸盐矿物学特征与物化性能	36
2.3.1 角闪石石棉	36
2.3.2 纤状海泡石	40
2.3.3 纤状坡缕石	48
2.3.4 纤状硅灰石	53
2.3.5 纤状沸石	58
2.4 部分人造硅酸盐纤维的物理化学性能	64
2.4.1 玻璃纤维	64
2.4.2 岩棉和玄武岩纤维	65
2.4.3 陶瓷纤维	68

参考文献	71
第 3 章 纤维矿物粉尘在溶液中的电化学特性与溶解特征研究	74
3.1 纤维矿物粉尘在水中的电化学特性	74
3.1.1 样品准备及粉尘电化学测定	75
3.1.2 纤维形态对粉尘电化学的影响	75
3.1.3 粒度对粉尘电化学的影响	76
3.1.4 温度和时间对粉尘电化学的影响	78
3.1.5 矿物粉尘的水相电化学过程	80
3.2 纤维矿物粉尘在氨基酸中的电化学特性	83
3.2.1 样品及实验	83
3.2.2 纤维矿物在氨基酸水溶液的 pH	84
3.2.3 纤维矿物在氨基酸水溶液的电导率	85
3.3 纤维矿物粉尘在 Gamble 溶液中的溶解实验及溶解特征	88
3.3.1 Gamble 溶液及缓冲对	88
3.3.2 实验方法	88
3.3.3 纤维矿物粉尘在 Gamble 溶液中的溶解特征	89
3.4 石英和方解石粉尘在模拟人体体液中的溶解实验及溶解特征	95
3.4.1 实验材料和实验方法	96
3.4.2 石英和方解石在模拟人体体液中的溶解特征	96
3.5 纤维矿物粉尘在有机酸体系中的溶解实验及溶解特征	101
3.5.1 有机酸类型及特性	101
3.5.2 粉尘特性	101
3.5.3 实验和分析方法	103
3.5.4 纤维矿物粉尘在有机酸中的溶解特征	104
3.5.5 矿物纤维的溶解机理	108
3.6 矿物纤维粉尘在盐酸中的稳定性与化学活性	116
3.6.1 样品制备及测试	116
3.6.2 矿物纤维粉尘的酸蚀特征	116
3.6.3 纤维粉尘酸蚀过程及化学活性变化机理	119
参考文献	123
第 4 章 纤维矿物粉尘溶解产物的形貌与结构研究	126
4.1 矿物粉尘溶解产物的形貌观察	127
4.1.1 实验样品	127
4.1.2 实验方法	127
4.1.3 矿物形貌变化对比分析	128

4.1.4 矿物粉尘形貌与浸蚀演变过程分析	144
4.2 矿物粉尘溶解残余物的表面结构变化	147
4.2.1 样品及方法	147
4.2.2 矿物粉尘表面结构变化的对比分析	148
参考文献	160
第5章 液相介质中矿物粉尘释放自由基研究	164
5.1 分光光度法研究矿物粉尘释放自由基的特征	165
5.1.1 实验样品	165
5.1.2 测试原理及条件	166
5.1.3 粉尘在水中释放活性氧自由基的特征及影响因素	168
5.2 采用荧光法分析含硅(钙)矿物粉尘释放自由基	172
5.2.1 矿物粉尘自由基的荧光法测定	172
5.2.2 矿物粉尘在液相介质中释放自由基的行为研究	172
5.3 预处理对矿物粉尘释放液相自由基的影响	187
5.3.1 预处理矿物粉尘的制备方法	187
5.3.2 矿物粉尘预处理后释放液相自由基研究	188
5.4 矿物粉尘在液相中释放自由基的机理	194
5.4.1 石英释放液相自由基的机理	194
5.4.2 方解石释放液相自由基的机理	195
5.4.3 蛇纹石释放液相自由基的机理	196
参考文献	197
第6章 蛇纹石石棉及其代用纤维的体外毒性研究	200
6.1 蛇纹石石棉体外细胞毒性研究	200
6.1.1 蛇纹石石棉及相似矿物纤维巨噬细胞毒性研究	200
6.1.2 蛇纹石石棉及类似矿物纤维预处理后的细胞毒性变化	207
6.1.3 矿物纤维的细胞毒性与其表面性质的关系	211
6.2 蛇纹石石棉代用纤维的体外细胞毒性对比研究	212
6.2.1 蛇纹石石棉代用纤维的巨噬细胞毒性研究	212
6.2.2 蛇纹石石棉及其硅酸盐代用纤维的 V79 细胞毒性研究	213
6.2.3 蛇纹石石棉及其代用纤维的 V79 细胞基因毒性	218
6.3 蛇纹石石棉与代用纤维的生物持久性对比研究	221
6.3.1 矿物纤维的生物持久性	221
6.3.2 蛇纹石石棉及其硅酸盐代用纤维的生物耐久性	222
6.4 蛇纹石石棉代用纤维的溶解残余物特征研究	227
6.4.1 硅灰石酸溶残余物特征分析	227

6.4.2	岩棉酸溶残余物特征分析	228
6.4.3	玻璃纤维酸溶残余物特征分析	230
6.4.4	陶瓷纤维酸溶残余物特征分析	230
6.4.5	纳米 SiO ₂ 酸溶残余物特征分析	230
6.4.6	人造硅酸盐纤维在有机酸中的溶蚀机理探讨	231
6.5	粒/片状超细矿物粉尘的 A549 细胞毒性研究	232
6.5.1	粒/片状超细矿物粉尘对 A549 细胞活性的影响	233
6.5.2	粒/片状超细矿物粉尘的 A549 细胞毒性研究	239
6.5.3	超细矿物粉尘的细胞毒性作用机理	242
	参考文献	248
第 7 章	蛇纹石石棉开发及其代用品利用现状	252
7.1	蛇纹石石棉资源及其开发利用现状	252
7.1.1	中国蛇纹石石棉资源概况	252
7.1.2	世界蛇纹石石棉矿产资源开发概况	253
7.1.3	中国蛇纹石石棉进出口及消费情况	253
7.2	中国蛇纹石石棉制品业及其代用品使用现状	256
7.2.1	蛇纹石石棉绝热材料与新进展	257
7.2.2	纤维水泥制品工业中的石棉代用品	260
7.2.3	中国摩擦密封材料工业中石棉代用品	263
7.2.4	纤维增强复合材料的发展方向	268
7.3	国外石棉代用品开发和使用现状	269
	参考文献	272
第 8 章	中国蛇纹石石棉职业病调查和环境安全	274
8.1	粉尘浓度与石棉肺——以某石棉制品厂为例	275
8.1.1	生产现场粉尘浓度	275
8.1.2	人群调查	276
8.2	吸烟与石棉肺——以某石棉制品厂为例	281
8.2.1	对象和方法	281
8.2.2	结果与分析	282
8.2.3	石棉所致疾病的发病率与吸烟的关系	286
8.3	中国蛇纹石石棉矿职业病调查	287
8.3.1	甘肃阿克塞地区五家蛇纹石石棉企业员工职业病调查	287
8.3.2	青海茫崖蛇纹石石棉矿职工职业病调查	288
8.4	蛇纹石石棉与青石棉粉尘危害对比研究	299
8.4.1	蛇纹石石棉与青石棉的致病性调查对比分析	299

8.4.2 蛇纹石石棉与青石棉的动物毒性实验对比分析	306
8.4.3 蛇纹石石棉与青石棉的细胞毒性实验对比分析	317
8.5 蛇纹石石棉的环境安全评价	319
8.5.1 环境中石棉的来源	319
8.5.2 石棉的环境安全性评估方法	321
8.5.3 蛇纹石石棉及其废物的环境安全管理	329
参考文献	334
第9章 国外蛇纹石石棉安全使用评价	340
9.1 蛇纹石石棉与角闪石石棉生物持久性比较	340
9.1.1 蛇纹石石棉和角闪石石棉的稳定性	340
9.1.2 纤维生物残留性对比	342
9.2 蛇纹石石棉的毒理学与致癌性研究	344
9.2.1 蛇纹石石棉的致病性研究	344
9.2.2 动物实验毒性比较	346
9.2.3 流行病学调查	347
9.3 蛇纹石石棉的环境安全评估	350
9.3.1 国外石棉的职业和环境安全使用与规定	350
9.3.2 国外石棉的环境安全管理与石棉废物处理	352
9.3.3 石棉尾矿的利用与矿山管理	355
参考文献	356
第10章 科学公平对待蛇纹石石棉	359
10.1 蛇纹石石棉与角闪石石棉致病(癌)危险性比较	359
10.1.1 角闪石石棉致癌危险性远大于蛇纹石石棉	359
10.1.2 青石棉引发间皮瘤的相关性远高于蛇纹石石棉	361
10.1.3 两类石棉与吸烟协同诱发肺癌的危险性比较	363
10.1.4 蛇纹石石棉与石棉代用品的致癌性比较	365
10.2 蛇纹石石棉致病性研究	370
10.2.1 蛇纹石石棉致病性研究现状	370
10.2.2 蛇纹石石棉致病性机理	375
10.3 蛇纹石石棉危害可防可控	380
10.4 蛇纹石石棉可以安全使用	382
10.4.1 蛇纹石石棉具有较低的生物持久性	383
10.4.2 蛇纹石石棉较强的表面活性具有可改造性	385
10.4.3 蛇纹石石棉细胞毒性可降低	385
10.4.4 石棉类疾病是长期累积、多种因素作用的结果	386

参考文献.....	387
关键词中英文对照表.....	395
后记.....	404

第1章 石棉矿物的环境与人体安全性研究

环境矿物学从环境学和地球科学相结合的角度探讨矿物颗粒的环境效应。环境医学从环境因子变化引发公共卫生问题和地方(人群)病的角度研究人体疾病的预防与治疗。本书立足于以人为本、资源合理利用和可持续发展的原则,运用环境学、地学和医学相结合的理论与方法,探讨纤维状矿物的环境与生物作用及变化,评估在一定条件下石棉矿物职业和非职业长期接触的人体安全性。矿物与人体相互作用研究也包括生物矿物、医学矿物方面的内容,如药用矿物(含矿物中药、药用助剂矿物和保健矿物),以及生命矿物(如牙齿、骨骼)和人造医用矿物(如羟基磷灰石等)。

矿物引起的职业病是医学界研究的重要课题,如采矿、选矿时粉尘吸入人体可导致尘肺,包括硅肺、硅酸盐肺(如石棉肺、滑石肺)、混合尘肺、煤尘肺、金属尘肺等。某些矿物致癌已为临床医学所证实,如砷华、砷及含砷矿物与皮肤癌、肺癌有关;蓝石棉、蛇纹石石棉以及其他纤维状硅酸盐矿物和合成纤维均可诱发或导致肺纤维化、间皮瘤或肺癌等;铬铁矿等含铬物质加工利用中产生的铬可引发呼吸道疾病和癌症。但是,有关矿物致病的病理学研究还未获得重大突破,有待进一步深入研究。

根据国际标准化组织规定,粉尘是指粒径小于 $75\mu\text{m}$ 的固体颗粒悬浮物。它与雾($0.001\sim 100\mu\text{m}$ 微小水滴或冰晶气溶胶系统)的关联性较小,而与霾($0.001\sim 100\mu\text{m}$ 的粒子系统)相关性较大。大多数粉尘颗粒由单一矿物质组成,部分粉尘颗粒的集合体也可由多种独立的矿物微粒簇生而成,这多源于原生的多矿物岩石碎片和化学风化。火山的爆发通常产生玻璃和矿物粉尘。霾也可形成不太稳定的混合矿物相。外空间的陆源粉尘颗粒通常是多相的。粗略地估算,地表每年自然释放的灰尘可达 $2\times 10^9\text{t}$,而人类活动每年释放的粉尘量为 $3\times 10^8\text{t}$ 。过去人们对工业粉尘给予很多关注。地球的大气圈和水圈含有大量粉尘,如 1m^3 空气含粒径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的粉尘约 10 万个,粒径为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的粉尘约 2000 万个,粒径为 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 粉尘约 30 亿个。空气中的粉尘主要是由工业源、生活源燃烧排放、机械粉碎过程、交通运输和自然过程产生的,矿物在其中的占比变化很大。最新研究表明,霾化学反应过程中,在高湿度、中性大气介质条件下 SO_x 由 NO_x 催化快速产生大量的硫酸盐(Cheng et al., 2016),如 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机碳(OC)、元素碳(EC)、矿物、微量元素等组分,矿物含量可占 $6\%\sim 21\%$,在沙尘暴期矿物含量可达 50% 左右。我国的天然降尘几乎全是矿物相,主要是石英、方解

石、钠长石、绢云母,但南方粉尘中方解石占优,并有少量的黏土矿物(陶永进等,2016)。

1.1 石棉矿物的范围界定

据历史考证,人类在4500年前就已开始使用石棉。石棉是可劈分为柔韧细长纤维的硅酸盐矿物的总称。常见的石棉品种按矿物特性主要分为蛇纹石石棉和角闪石石棉两类,其中6个矿物种能够形成商品石棉。蓝石棉是一组带蓝色色调的角闪石石棉的商品名称,也称青石棉。蛇纹石石棉属于蛇纹石亚族纤蛇纹石的纤维状变种。因只有纤蛇纹石一个矿物种能形成石棉产品而成为工业矿物,纤蛇纹石石棉与商品名相同,常称为蛇纹石石棉或温石棉。

严格区分石棉的矿物种类和商业品种是必要的。石棉产品从形态上由矿物纤维束组成,即由细长(长径比大于5)且能相互分离的单根纤维构成,但不是单晶纤维,这是与矿物晶须的最大区别。根据石棉的定义,海泡石和坡缕石、丝光沸石和毛沸石的纤维状变种也可归入石棉类而称为海泡石石棉、坡缕石石棉等。但从石棉的物理化学性能上看,它们又不属于严格意义的石棉范畴,特别是其热稳定性,与传统石棉有较大差异。因此,把石棉矿物种范围扩大的倾向是不妥当的,例如,把不属于硅酸盐的层状氢氧化物水镁石的纤维状变种纤状水镁石划入石棉类,就降低了这种宝贵资源的价值,扭曲了其工业矿物的位置,限制了它的广泛应用。

有必要把石棉、矿物纤维、晶须的范围进行清晰的限定。由于石棉及其产品使用的安全性存在争议,再加上石棉商品名称定义的模糊性,生产和使用石棉的商家有弃用传统石棉商品名称的倾向而转称其为矿物纤维,有的甚至把原来传统上已明确归入石棉的也改称矿物纤维,如蛇纹石纤维,这种缩小石棉范围的倾向也是不可取的。

天然矿物纤维不能与石棉画等号。天然矿物纤维包括纤维状矿物经加工而成的纤维产品,如水镁石纤维、硅灰石纤维、海泡石纤维、坡缕石纤维、丝光沸石纤维、毛沸石纤维等。人工合成矿物纤维是以天然矿物(质)或岩石(矿渣)为原料(或配料),经高温工艺加工处理的晶质或非晶质纤维,通常具有良好分散性而没有劈分性,如玄武岩纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维等,其化学组分以铝硅酸盐为主,与石棉矿物最大的不同是不含结晶水。只有长度、力学、热学等性能指标达到工业使用标准的石棉、矿物纤维、晶须才能成为商品。

目前还没有发现或人工合成利蛇纹石、叶蛇纹石纤维或晶须。蛇纹石纤维中有纳米空管状、外观上呈纤维状的蛇纹石和纤蛇纹石晶须(矿物晶须);也有外观上呈纤维状的苦橄石(picrite),它使纤蛇纹石纤维在表面继续生长,中外层渐变成利蛇纹石而没有劈分性。实际上,产出石棉和矿物纤维的各类岩石,如蛇纹岩中仍有

很多直径是纳米级的短纤维,长度也只有几微米到1~2mm。这种外形呈纤维状的矿物或在光学显微镜、电子显微镜下呈现纤维形态的矿物大量存在,称为“纤状矿物”,如纤状石英、纤状钠闪石(在西澳铁矿大量出现)、纤状石膏、纤状水镁石、纤状滑石等,它们以集合体的形式出现且非常普遍,但因其没有柔软劈分性(脆性)很难解离而只能经常规加工后形成矿物晶须、异形粉体或它们的混合物。把它们归入石棉是错误的。

晶须是一个材料学名词,天然形成的无机晶须其实也很多,如大部分具有明显纤维或长条结构的矿物(如水镁石、水滑石、纤蛇纹石、丝光沸石、石膏、磷灰石等),都有这种结晶形态和产物,只是不易解离、分离和纯度不高,利用价值受到很大影响。有些肉眼看上去是土状的矿物,实质上也是较纯的矿物晶须,如埃洛石、坡缕石、海泡石、毛沸石。天然矿物晶须与人工合成的单晶态的无机晶须、无机盐(如硫酸钙、碳酸钙)等晶须不同,通常存在缺陷(晶界、位错、通道、空穴等),可以在各种物理、化学、生物作用下粉化或形成小体。可以看出,石棉、矿物纤维、矿物晶须在生产、加工、使用过程中进入空气和人体,三者均经过呼吸空气动力学与生物作用等系列转化后,最终在体内的主要尺寸均向矿物晶须的范围趋近,包括体内次生的矿物小体。

1.2 纤维粉尘纳米协同生物效应对石棉矿物安全性的影响

目前对矿物的人体健康安全性评价,主要根据流行病学调查、动物实验、体外实验等结果进行综合评估。20世纪对矿物粉尘引发疾病的病理研究已经取得较大进展,欧美国家对有关石棉病流行性病学调查进行得比较深入。与此同时,其他类似矿物的潜在肺毒性也已经引起重视,如30~60年代研究了有关矿物粉尘暴露接触与职业病理的关系问题,同时清楚地认识到一系列矿物粉尘可以影响人体的呼吸系统。60~80年代,众多研究集中在矿物粉尘引发人体疾病的机理方面。北美洲、欧洲、大洋洲和东亚一些发达国家禁止石棉的开采及使用。而一些学者(如Bernstein等)认为,在低剂量的蛇纹石石棉暴露下不存在可检测的健康风险,甚至在高剂量蛇纹石石棉的短时间暴露下,风险也很低。80~90年代,矿物粉尘的多因素协同致病、纤维的形态学特征、生物持久性及与有害物质(如吸烟)的协同作用等得到广泛关注和研究,如强调矿物纤维形态的“Stanton”假说、强调矿物粉尘生物持久性的“Pott”假说等相继提出,这为解释纤维粉尘的致病机理提供了参考。由于致癌机理没有揭示清楚,在21世纪初,科学家开始重视粉尘和石棉类矿物自身(如成分、结构、性质)、加工应用和环境变迁的影响。持续不断的关于石棉粉尘的流行性病学调查发现,非石棉使用地区人体内残存石棉矿物纤维,使得人们又开

始重新审视石棉的健康影响及其长期残留的安全性。Darcey 和 Feltner(2014)也指出,石棉的使用十分广泛,是一种很难彻底清除的材料,会长时间分散于空气中并产生环境与健康危害。石棉种类的复杂性及其流行性病学调查与动物实验结果不一致,如在动物实验上间皮瘤的发生没有剂量-效应关系等,加大了人们对蛇纹石石棉环境与人体安全性认识的分歧。

随着纤蛇纹石一维纳米管结构和纳米效应的发现,其生物活性和毒性机理方面的研究与认识又有了新的进展。石棉和代用纤维等通过职业与非职业接触进入人体后,其残留物通常为纳米级颗粒。纳米级残留物对环境和人体的危害性受到广泛关注。例如,霍婷婷等(2016)重点关注了蛇纹石石棉、代用纤维的纳米线型残存物的生物毒性。此外,研究人员还开展了纳米材料及颗粒物(纳米 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、纳米 CaCO_3 、石膏、蛇纹石、碳纳米管、石墨烯、 C_{60} 及衍生物)的生物效应与安全性,医用及工业应用纳米材料的毒理学机制与安全性评价,重要纳米材料的释放、迁移、转化行为等研究工作。例如,陈真等(2010)研究了金属纳米颗粒的动物毒性、离体细胞毒性,对机体代谢及生态环境的影响,并通过对比不同粒径和表面性质阐述了尺寸及表面效应在金属纳米毒理学中所扮演的重要角色。

近几年,矿物与人体呼吸系统的作用过程研究也开始引起重视。例如,矿物微(尘)粒与人体宿主菌群的作用机制和毒性效应研究就是从天然与人工粉尘中含有大量复杂的矿物质、进入人体呼吸系统后会引发复杂的生化反应及生物效应出发,以矿物粉尘的化学成分、相组成、粒度分布、团聚等特性,以及粉尘表面基团和其在液相中释放自由基的状况为基础,对不同粉尘在水、谷氨酸、缬氨酸和维生素 C (VC)溶液中的溶出行为与电化学反应,各种粉尘在水中、研磨尘、有机弱酸处理等条件下自由基的变化,蛋白质、微量元素、生物酸等配合物、酶促反应体系及生物酶与矿物粉尘微粒活性物质的反应行为,以及人体内正常菌、主要产物、特征酶变化、细菌膜界面变化进行同步研究,尤其是研究可吸入矿物细颗粒(inhaled mineral granule, IMG)界面与微生物膜(界/膜)的区域表面物理化学作用和膜生物化学作用。然后把矿物的范围从纤维状扩展到所有形态,生物体从人体细胞扩展到近地表常见菌,研究部位更集中于矿物和细胞表面及微生物复合体界面。通过对人工和天然 IMG 自由基、污染吸附、浸出等环境学行为特性进行研究,探明 IMG/单、多细胞或菌种微粒相互作用机制,分析矿物颗粒物的尺寸、界面作用过程中 IMG 表面形态、表面电性、表面基团、矿物表面吸附、元素变价与迁移、相变、表面结构重组、溶解及自由基种类和数量及时间的变化等;分析细胞和菌体吸着、诱导结晶和指标性酸、酶、糖含量变化,对细胞和微生物氧化损伤、污染物致突发性检测(Ames 试验)等致突变性的体外生物效应进行研究;分析常见细胞或微生物的细胞膜结构和核物质代谢的影响,进而探明超细 IMG 及附着物的细胞或微生物活性特征表达、界面特征与生物膜相互作用产物,建立颗粒界面/细胞或微生物膜体系