

中华劳动卫生职业病杂志[®]

ZHONGHUA LAODONG WEISHENG ZHIYEBING ZAZHI

2006年9月 第24卷 第9期

CHINESE JOURNAL OF INDUSTRIAL HYGIENE AND OCCUPATIONAL DISEASES

Volume 24 Number 9
September 2006



中华医学会
CHINESE
MEDICAL
ASSOCIATION



瓷厂与锡矿及钨矿石英粉尘表面 铝硅酸盐包裹的测定和分析

William E. Wallace 陈镜琼 王海椒 陈卫红

【摘要】 目的 探讨石英粉尘表面铝硅酸盐包裹的测定方法和包裹对粉尘致病作用的影响。方法 应用呼吸性粉尘采样器以 2 L/min 采集江西钨矿、瓷厂和广西锡矿粉尘,用扫描电镜-能散 X 线分光计(SEM-EDS)以 5 keV 和 20 keV 电压照射测定呼吸性粉尘颗粒中各元素成分的含量,计算不同电子伏特照射下粉尘颗粒中硅与铝的比值。结果 7 个瓷厂、3 个锡矿和 3 个钨矿的 47 个粉尘样本共 3 982 个粉尘颗粒,瓷厂样本的 89% (24/27) 与锡矿样本的 27% (3/11) 和钨矿样本的 56% (5/9) 存在明确的铝硅酸盐包裹,与对照样本比较,差异有统计学意义 ($P < 0.01$)。瓷厂粉尘颗粒的 45%、锡矿的 18% 和钨矿的 13% 存在表面铝硅酸盐包裹。瓷厂粉尘与钨矿和锡矿粉尘表面铝硅酸盐含量的差异有统计学意义 ($P < 0.01$),高铝硅酸盐含量的粉尘颗粒在瓷厂、锡矿和钨矿样本中的比率分别为 22%、7% 和 10%。结论 瓷厂工作场所粉尘颗粒表面夹杂铝硅酸盐含量高于钨矿和锡矿的粉尘,粉尘颗粒表面成分的分析对解释不同厂矿尘肺发病的差异有一定作用。

【关键词】 二氧化硅;铝硅酸盐;粉尘;矽肺

Determination and analysis of silica particles surface aluminosilicate occlusion William E. Wallace*, CHEN Jing-qiong, WANG Hai-jiao, CHEN Wei-hong. *, US National Institute for Occupational Safety and Health, Morgantown, WV, 26505, US

Corresponding author: CHEN Wei-hong (E-mail: wchen@mails.tjmu.edu.cn)

【Abstract】 Objective To investigate the methods of determining aluminum silicate coated on the surface of silica particles and analyze the role of surface occlusion on development of silicosis. Methods Respirable dust samples were collected on filters using 2 L/min flow in tungsten mines and pottery factories of Jiangxi province, and tin mines of Guanxi province. Dust particles were analyzed by a multiple-voltage scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (MVSEM-EDS) using 20 KeV and 5 KeV electron beam accelerating voltages. Changes in the silicon to aluminum X-ray line intensity ratio between the two voltages are compared particle by particle. This provided an index that distinguishes a silica particle that was homogeneously aluminum-contaminated from a clay coated silica particle. Results The total of 3 982 dust particles from 47 dust samples of seven pottery factories, three tin mines and three tungsten mines were analyzed in this study. Significant difference of aluminum silicate coated on the surface of silica particle was shown between particles from pottery factories and tin mines. The average sample percentage of respirable-sized silica particles aluminosilicate occlusion in the pottery factories (45%) was higher than that in the tin mines (18%) and tungsten mines (13%). Conclusion Higher percentages silica particles aluminosilicate occlusion is observed in the pottery factories than that in metal mines. These analysis results help to understand differences in risk of silicosis when exposure is normalized to cumulative respirable surface silica dust.

【Key words】 Silicon dioxide; Aluminum silica; Dust; Silicosis

近年的研究表明,粉尘表面特性(例如铝硅酸盐的包裹)改变了游离二氧化硅粉尘的生物活性,也影响了其致病性。美国职业安全卫生研究所与中国同济医学院前期合作进行的矽肺流行病学研究发现,在游离二氧化硅百分含量和累积粉尘接触量接近的

情况下,瓷厂和金属矿山矽肺发病情况有较大差异^[1,2],因此,我们采集了瓷厂、钨矿和锡矿的呼吸性石英粉尘进行其表面特性的测定和分析。

材料与方 法

1. 样本的采集:使用美国产呼吸性粉尘采样器(旋风分离器)以 2.0 L/min 的流量在江西的 7 个瓷厂、3 个钨矿和广西的 3 个锡矿作业点采集空气中的呼吸性粉尘,在每个厂矿依据粉尘浓度资料选择

作者单位:26505 美国摩根镇,美国国家职业安全卫生研究所(William E. Wallace);华中科技大学同济医学院公共卫生学院劳动卫生与环境生学系环境与健康教育重点实验室(陈镜琼、王海椒、陈卫红)

通讯作者:陈卫红(E-mail: wchen@mails.tjmu.edu.cn)

有代表性的高、中、低 3 个采尘点。粉尘样本自然干燥、密封后寄往美国职业安全卫生研究所测定。

2. 粉尘表面特性的测定:使用多伏特扫描电子显微镜-能散 X 线分光计(SEM-EDS)测定粉尘样本的成分,SEM-EDS 根据测定物质的元素成分在相应位置显示出波峰,根据峰下面积进行定量。具体操作如下:将滤膜上的粉尘移至 SEM 碳板上,放入 SEM-EDS 镜下固定位置进行观察,计算机利用粉尘颗粒的折光性选择单个的粉尘,然后用 20 keV 电子束加速能照射粉尘,记录结果。每个样本测定若干个颗粒,直到能获得 50~100 个硅峰线值(含量)超过总元素峰线值(含量)75%的粉尘颗粒,对高硅粉尘再用 5 keV 电子束照射分析^[3,4]。分别计算 20 和 5 keV 照射下颗粒的 Si/(Si + Al)的比值。20 keV 电子束能够穿透整个颗粒,得到整个颗粒的 Si/(Si + Al)比值;5 keV 电子束只能穿过粉尘颗粒的浅表面,得到颗粒表面的 Si/(Si + Al)比值。每次测定以硅和铝含量均匀的玻璃粉尘作为对照样本,对照样本主要成分是硅酸盐,20 keV 电子束作用下 Si/(Si + Al)的比值为 0.97,当照射电压降低时,其比值几乎不变。通过比较在 2 个电子束作用下获得的 Si/(Si + Al)的比值差可以将表面包裹铝硅酸盐的二氧化硅和均匀二氧化硅颗粒区分开来。根据以往测量经验将在 20 和 5 keV 电子束照射下得到的 2 个 Si/(Si + Al)比值之差超过 0.029 的颗粒确定为表面存在铝硅酸盐包裹的颗粒。

3. 统计分析:不同样本的 Si/(Si + Al)的比值变化比较用 *t* 检验,粉尘样本颗粒间一致性比较用 χ^2 检验分析。

结 果

1. 粉尘颗粒表面铝包裹情况:使用 20 和 5 keV 分别测定了 47 份样本的 3 982 个粉尘颗粒,其中包括 7 家瓷厂 27 份样本的 1 752 个颗粒,3 个锡矿 11 份样本的 407 个颗粒,3 个钨矿的 9 份样本的 1 823 个颗粒。经过测定分析,瓷厂的 24 份样本,锡矿的 3 份样本和钨矿的 5 份样本与对照样本比较,差异有统计学意义($P < 0.01$),提示,这些样本的粉尘颗粒表面存在明确的铝硅酸盐包裹。按 20 和 5 keV 电子束照射下的 Si/(Si + Al)比值之差超过 0.029 为表面存在铝硅酸盐包裹颗粒的定义,所有颗粒的测定结果表明,瓷厂粉尘颗粒的 45% (784/1 752),锡矿的 18% (73/407)和钨矿的 13% (243/1 823)存在表面铝硅酸盐包裹。

2. 不同类型厂矿粉尘颗粒表面特性的差异:不同类型厂矿粉尘颗粒在 20 和 5 keV 电子束测定的 Si/(Si + Al)比值之差分布情况见表 1,将 Si/(Si + Al)比值的差值从 < 0.01 到 > 0.10 分成 4 组。差值越大说明表面铝硅酸盐的包裹量越多。与金属矿山相比,瓷厂粉尘差值 < 0.01 的粉尘颗粒最少(47%),而 > 0.10 的粉尘颗粒最多(22%)。锡矿和钨矿粉尘颗粒的 Si/(Si + Al)比值的差值分布的构成比较接近。粉尘颗粒 Si/(Si + Al)比值之差 4 组中出现频数的统计学分析结果见表 2,可以看到瓷厂粉尘颗粒表面铝硅酸盐的包裹量高于金属矿山的粉尘颗粒,差异有统计学意义($P < 0.01$);锡矿和钨矿粉尘颗粒表面铝硅酸盐包裹量的差异无统计学意义($P > 0.05$)。此外,不同瓷厂和不同钨矿的粉尘颗粒表面包裹铝硅酸盐量也存在不同,差异有统计学意义($P < 0.01$)。

表 1 不同生产场所粉尘颗粒不同 Si/(Si + Al) 差值的频数分布

厂矿类型	< 0.01		0.01 ~ 0.049		0.05 ~ 0.09		> 0.10	
	颗粒数	构成比 (%)	颗粒数	构成比 (%)	颗粒数	构成比 (%)	颗粒数	构成比 (%)
瓷厂	824	47	365	21	181	10	382	22
锡矿	298	73	61	15	21	5	27	7
钨矿	1348	74	198	11	91	6	186	10

表 2 不同生产场所粉尘颗粒 Si/(Si + Al) 差值分布频数的统计结果

比较组	自由度	似然比 χ^2 值	<i>P</i> 值
47 个样本之间	138	897.0	< 0.001
瓷厂和金属矿山之间	3	305.0	< 0.001
锡矿和钨矿之间	3	9.5	0.02
7 个瓷厂之间	18	84.0	< 0.001
3 个锡矿之间	6	6.3	0.39
3 个钨矿之间	6	81.0	< 0.001

讨 论

粉尘表面特性对致病性的影响是目前粉尘研究的热点之一^[5]。生产场所的游离二氧化硅粉尘通常以混合性粉尘形式存在,黏土铝硅酸盐就是常见混杂矿物成分之一。石英几乎完全由游离态的二氧化硅组成,黏土则是一种序列晶格结构的三氧化二铝和二氧化硅轮换层状铝硅酸盐矿石,作为地质成分随矿山开采混杂在空气粉尘中。石英粉尘具有很强的致纤维化作用,而黏土粉尘与肺纤维化疾病关联不大。早在 1971 年, Walton 等^[6]的研究提出石英的危害作用由于黏土粉尘的混合而减弱。实验研究也显示呼吸性游离二氧化硅粉尘与黏土混合后改变了

游离二氧化硅的细胞毒性和致纤维化作用。动物灌注实验表明,使用混有黏土后的石英砂引起肺纤维化延迟了 6 个月^[7],研究还发现,某煤矿的游离二氧化硅粉尘低于一定剂量后不引起动物的肺纤维化,但同样的粉尘用强酸溶解了粉尘颗粒表面的黏土层后,致纤维化能力明显上升。还有更多的研究提示铝硅酸盐削弱了石英的致病作用^[8,9]。

前期,我们对中国 20 个厂矿的矽肺研究发现,累积呼吸性二氧化硅粉尘接触量相当时,瓷厂和金属矿山工人的矽肺发病危险度仍有很大差异^[2]。比如在累积总粉尘接触量为 150 ~ 199 mg·a/m³时,锡矿工人的矽肺发病累积危险度是 50.3%,钨矿的矽肺累积危险度为 33.2%,而瓷厂的矽肺累积危险度只有 7.2%。当总粉尘接触量达到 250 ~ 299 mg·a/m³时,锡矿工人的矽肺发病累积危险度升高到 82.5%,钨矿工人的矽肺累积危险度上升为 84.8%,瓷厂的矽肺累积危险度只有 17.2%。在前期研究的基础上,选取了其中 13 个厂矿采集粉尘样本进行了本次研究,研究结果显示,瓷厂粉尘颗粒的 45% 表面被铝硅酸盐包裹,而锡矿和钨矿粉尘颗粒表面的被包裹比率只有 18% 和 13%。因此,有理由推测游离二氧化硅粉尘颗粒表面的包裹降低了粉尘的生物活性,暂时或永久性地降低了游离二氧化硅粉尘的致纤维化作用。相对于粉尘表面的包裹,反过来,没有包裹的游离二氧化硅粉尘占瓷厂粉尘的 55%,锡矿的 82% 和钨矿的 87%。用这些参数调整计算上述 3 个类型厂矿工人的累积呼吸性“表面活性”粉尘量,再重新计算矽肺累积发病危险度,结果显示,瓷厂工人的矽肺累积危险与金属矿山工人接近,与钨矿的矽肺累积危险度最接近。本研究的不足在于没有采集所有 20 个厂矿的粉尘样本;其次,没有分析粉尘中混合的其他物质如矿物成分的作用,那些没有测定的成分也影响着肺纤维化的进程,可能有助于解释为何锡矿粉尘颗粒表面的铝硅酸盐包裹率与钨矿粉尘近似,但实际上锡矿工人的矽肺发病累积危险度的上升趋势却不同于钨矿工人。

实验研究也显示,包裹黏土的石英粉尘进入肺泡后,与肺泡液和细胞直接作用的是黏土而不是石英,因此,这些颗粒易于被机体清除,不激活巨噬细胞,也不导致细胞死亡,对靶细胞没有损伤^[10,11],石

英粉尘表面的铝硅酸盐被消化之后才出现其诱导肺泡巨噬细胞产生活性氧(ROS)和活性氮(RNS)物质的作用,这些自由基被认为是肺部损伤的直接作用因素^[12,13]。综上所述,瓷厂粉尘颗粒中铝硅酸盐包裹颗粒的数量和表面的铝硅酸盐包裹含量高于钨矿和锡矿的粉尘,游离二氧化硅粉尘的表面铝硅酸盐包裹在粉尘引起尘肺的过程中可能存在一定的作用,铝硅酸盐包裹二氧化硅粉尘是否在一定程度上降低了致纤维化活性有待进一步研究,铝硅酸盐包裹的作用程度和长期效应也就是它的生物持久性还是一个研究课题。

参 考 文 献

- 1 Chen W, Zhuang Z, Attfield MD, et al. Exposure to silica and silicosis among tin miners in China: Exposure-response analyses and risk assessment. *Occup Environ Med*, 2001, 58: 31-37.
- 2 Chen W, Hnizdo E, Chen JQ, et al. Risk of silicosis in Chinese tin and tungsten miners and pottery workers(1): An epidemiological study. *Am J Ind Med*, 2005, 48: 1-9.
- 3 Wallace WE, Keane MJ. Differential surface composition analysis by multiple-voltage electron beam X-ray microscopy. US Patent 5,210,414 (renewed 2000). US Patent Office, Wash. DC. 1993.
- 4 Wallace WE, Harrison J, Keane MJ, et al. Clay occlusion of respirable quartz particles detected by low voltage scanning electron microscopy-X-ray analysis. *Ann Occup Hyg*, 1990, 34: 195-204.
- 5 Fubini B, Wallace WE. Modulation of silica pathogenicity by surface processes. In: Papirer E, ed. Adsorption on Silica Surfaces. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000. 645-664.
- 6 Walton WH, Dodgson J, Hadden GG, et al. The effect of quartz and other non-coal dusts in coalworkers 1/4 pneumoconioses. In: Walton WH, ed. Inhaled Particles IV. Vol. 2, Oxford: Pergamon Press, 1971. 669-689.
- 7 LeBouffant L, Daniel H, Martin JC, et al. Effect of impurities and associated minerals on quartz toxicity. *Ann Occup Hyg*, 1982, 26: 625-634.
- 8 Tourmann JL, Kaufmann R. Laser microprobe mass spectrometric (LAMMS) study of quartz-related and non-quartz-related factors of the specific harmfulness of coal mine dusts. *Ann Occup Hyg*, 1994, 38: 455-467.
- 9 Harrison J, Brower P, Attfield M, et al. Surface composition of respirable silica particles in a set of US anthracite and bituminous coal mine dusts. *J Aerosol Sci*, 1997, 28: 689-696.
- 10 Gao N, Keane MJ, Ong T, et al. Effects of simulated pulmonary surfactant on the cytotoxicity and DNA-damaging activity of respirable quartz and kaolin. *J Toxicol Environ Health A*, 2000, 60: 153-167.
- 11 Keane MJ, Hornsby-Myers JL, Stephens JW, et al. Characterization of hard metal dusts from sintering and detonation coating processes and comparative hydroxyl radical production. *Chem Res Toxicol*, 2002, 15: 1010-1016.
- 12 Knaapen AM, Albrecht C, Becker A, et al. DNA damage in lung epithelial cells isolated from rats exposed to quartz: role of surface reactivity and neutrophilic inflammation. *Carcinogenesis*, 2002, 23: 1111-1120.
- 13 Schins RP, Knaapen AM, Cakmak GD, et al. Oxidant-induced DNA damage by quartz in alveolar epithelial cells. *Mutat Res*, 2002, 517: 77-86.

(收稿日期: 2005-12-09)

(本文编辑: 孙淑苍)