

بررسی میزان سیلیس آزاد (کوارتز) در هوای منطقه تنفسی شاغلین کارخانه بزرگ شیشه سازی قزوین با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (روش پودر)

مهندس حبیب اله دهقان شهرضا^۱، دکتر نظام الدین رضوی زاده^۲

واژه های کلیدی: سیلیس آزاد، پراش اشعه ایکس، کوارتز، شیشه سازی

چکیده

به منظور اندازه گیری سیلیس آزاد در منطقه تنفسی شاغلین یک کارخانه بزرگ شیشه سازی ۵۰ نمونه گردوغبار کل و ۳۷ نمونه گردوغبار قابل استنشاق (ذرات دارای قطر کمتر از ۱۰ میکرون) مطابق دستورالعمل NIOSH در دو مرحله نمونه برداری شد. برای تعیین کیفی و کمی سیلیس آزاد در نمونه های گردوغبار از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد.

میانگین غلظت گردوغبار کل $11/64 \text{ mg/m}^3$ ، گردوغبار قابل استنشاق $2/17 \text{ mg/m}^3$ ، سیلیس آزاد در گردوغبار کل $6/47 \text{ mg/m}^3$ و سیلیس آزاد در گردوغبار قابل استنشاق $0/95 \text{ mg/m}^3$ بدست آمد و غلظت سیلیس آزاد قابل استنشاق $9/5$ برابر حد آستانه مجاز استاندارد ACGIH محاسبه شد.

نتایج حاصل از اندازه گیری گردوغبار در کارگاه های مختلف کارخانه نشان داد که در مناطق نزدیک به محل تولید گردوغبار، درصد گردوغبار قابل استنشاق در گردوغبار کل نسبتاً کم است (۱۶٪) در صورتی که در مناطق دور از منشأ تولید گردوغبار این درصد نسبتاً زیاد است (۴۰٪).

بنابراین باتوجه به اهمیت ذرات قابل استنشاق از نظر ایجاد پنوموکونیوزهای شغلی، پیشنهاد می شود برای ارزیابی میزان تماس افراد با گردوغبار به خصوص در نواحی دور از منشأ تولید گردوغبار قابل استنشاق مورد اندازه گیری و ارزشیابی قرار گیرد. همچنین برای کاهش غلظت گردوغبار سیلیس آزاد لازم است اقدامات بهسازی محیط از قبیل انتقال کارگاه آسیاب به محل استخراج، استفاده از سیلیس شسته شده در فرآیند مرطوب سازی مواد اولیه، تعمیر و فعال سازی سیستم های تهویه موضعی، ترمیم نوار نقاله و جمع آوری پودر سیلیس غیرمصرفی از محوطه کارخانه انجام گیرد.

۱- آموزشکده بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران.

۲- دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

سرآغاز

همانطور که کربن چارچوب اصلی حیات زنده را تشکیل می دهد. سیلیسیوم نیز ساختمان اصلی مواد معدنی را می سازد. عنصر سیلیسیوم در طبیعت به اشکال سیلیکات، سیلیس آزاد^۱ بی شکل و.. دیده می شود و بیش از ۹۰ درصد پوسته زمین را تشکیل می دهد (۸.۷). بنابراین کلیه افرادی که به نحوی با مواد معدنی سروکار دارند در معرض این ماده قرار می گیرند. برای مثال شاغلین معادن فلزی و غیرفلزی، معادن ذغال سنگ و معادن سنگ های ساختمانی، کارگران تونل سازی، سفالگری، سرامیک سازی، کاشی سازی، چینی سازی، شیشه سازی و ریخته گری در معرض سیلیس آزاد قرار می گیرند. بنابه توصیه سازمان های بین المللی، مطالعات مربوط به اثرات سیلیس آزاد بر روی شاغلین، باید در مکان هایی انجام شود که عوامل تداخل کننده با سیلیس آزاد وجود نداشته باشد (۱۳.۱۲.۱۱). لذا در این بررسی کارخانه شیشه سازی که حدود ۷۰ درصد مواد اولیه آن سیلیس می باشد جهت مطالعه انتخاب شد.

تسام مسود حاوی عنصر سیلیسیوم خاصیت بیماری زایی یکسانی ندارند و میزان بیماری زایی آنها، بستگی به ساختمان فیزیکی آنها دارد. سیلیس آزاد به شکل بلوری^۲، به اشکال کوارتز^۳، کریستوبالیت^۴ و تری دیمیت^۵ وجود دارد که در طبیعت به شکل کوارتز دیده می شود (۱۳.۱۰.۹) و مسئول بیماری ریوی شغلی حادی با عنوان سیلیکوز^۶ است. این بیماری در سیر بالینی خود عوارضی مانند سل، پنوموتراکس^۷، آمفییزم^۸ و... را به دنبال دارد. بنابراین جهت ارزیابی میزان تماس کارکنان صنعت شیشه سازی با سیلیس آزاد (کوارتز)، اقدام به اندازه گیری ذرات گردوغبار قابل استنشاق^۹ و ذرات گردوغبار کل^{۱۰} شد و با محاسبه غلظت آن در محیط کار، میزان تماس کارگران مورد ارزشیابی قرار گرفت.

نمونه گیری و روش بررسی

در این بررسی باتوجه به اهداف مورد نظر یعنی تعیین غلظت گردوغبار سیلیس آزاد در منطقه تنفسی کارکنان، اقدام به نمونه برداری از گردوغبار کل (تمام ذرات معلق در هوا) و گردوغبار

قابل استنشاق (جزیی از ذرات معلق که در اثر تنفس به حبابچه های ریوی می رسند)، از قسمت های مختلف کارخانه شامل آسیاب (۱)، آسیاب (۲)، سیلو و انبار محصول، تعمیرگاه مرکزی و اداری، شد. نمونه برداری از گردوغبار براساس دستورالعمل^۱ NIOSH انجام شد (۶.۵.۳). در این نمونه برداری از پمپ نمونه برداری فردی مدل SKC، فیلتر غشایی PVC با قطر ۳۷ میلی متر و منافذ^۲ ۰/۸ میکرون، سیکلون فایلون ده میلی متری، کالیبراتور حباب صابون، ترازو با دقت ۰/۰۱ میلی گرم، زمان سنج، دماسنج و دسیکاتور محتوی سیلیکاژل^۳ استفاده شد. باتوجه به اینکه دقت نتایج نمونه برداری به دقت حجم هوای عبوری از فیلتر بستگی دارد، جریان سنج^۴ پمپ ها با ملزومات مربوطه برای شدت جریان ۱/۷ لیتر در دقیقه به طور مرتب تنظیم شدند و در تمام مدت نمونه برداری، جریان سنج پمپ ها مورد بازرسی قرار گرفت و در پایان نمونه برداری، فیلترها جهت انتقال به آزمایشگاه در نگهدارنده مربوطه قرار داده شدند. مطابق دستورالعمل^۱ NIOSH، برای ارزشیابی میزان خطا و آلودگی های احتمالی در هنگام نمونه برداری و انتقال و آنالیز، به اندازه ۱۰٪ کل نمونه های واقعی، نمونه های شاهد انتخاب شدند و همراه نمونه های واقعی مورد آنالیز قرار گرفتند. میزان گردوغبار نمونه های شاهد از نمونه های واقعی کسر شدند که نتایج حاصله دارای دقت بالاتری باشند (۶).

به علت مجزای بودن کارگاه های کارخانه از همدیگر، متفاوت بودن فرآیندهای صنعتی از نظر تولید گردوغبار و احتمالاً متفاوت بودن غلظت گردوغبار در کارگاه های مختلف، در ابتدا از هر کارگاه ۵ نمونه گردوغبار کل و ۵ نمونه گردوغبار قابل استنشاق نمونه برداری شد. سپس با محاسبه میانگین و انحراف معیار مقدار سیلیس آزاد در نمونه های مقدماتی^۵، تعداد نمونه لازم با سطح ۹۵ درصد جهت برآورد غلظت سیلیس آزاد در هر کارگاه مشخص گردید.

تعداد نمونه برآورد شده در هر کارگاه در شترنگ^۱ ارائه شده است. برای تعیین کمی سیلیس آزاد در نمونه های مجهول روش های گوناگونی مانند روش شیمیایی، طیف نگاری اشعه مادون قرمز و پراش اشعه ایکس وجود دارد. روش پراش اشعه ایکس (روش پودر) تنها روشی است که می توان توسط آن با دقت و صحت کافی، میزان سیلیس آزاد کریستالی را در نمونه ها تعیین کرد (۲). زیرا در این روش نمونه ها بعد از آنالیز خراب نمی شوند. تمام ترکیبات کریستالی بطور مجزا و دقیق تعیین می شوند. مقادیر ۰/۰۲ تا ۲ میلی گرم گردوغبار بر روی فیلتر جهت آنالیز کفایت می کند. حد آشکارسازی روش برابر با ۰/۰۰۵ میلی گرم سیلیس آزاد در نمونه است. نیازی به آماده سازی نمونه ندارد و زمان لازم جهت آنالیز نمونه کوتاه است. بنابراین در این بررسی

1- National Institute for Occupational Safety and Health

2- Pore Size

3- Silica gel

4- Flowmeter

5- Pretest

1- Free silica

2- Crystalline silica

3- Quartz

4- Cristobalite

5- Tridymite

6- Silicosis

7- Pneumothorax

8- Emphysema

9- Respirable dust

10- Total dust

باتوجه به مزایای فوق و توصیه NIOSH، روش پراش اشعه ایکس جهت تعیین کیفی و کمی سیلیس آزاد (کوارتز) انتخاب شد (۶).

در بررسی مقدماتی مشخص شد که سیلیس آزاد موجود در گردوغبار نمونه ها از نوع کوارتز می باشد. دقیق ترین روش تعیین کمی کوارتز در نمونه ها، رسم منحنی استاندارد^۱ است. برای رسم این منحنی ها، نیاز به نمونه های استاندارد بود و چون این نمونه ها باید دارای کلیه خصوصیات (توزیع ذرات گردوغبار بر روی فیلتر) نمونه های محیطی باشد، بنابراین از وسایل و روشهای نمونه برداری گردوغبار محیطی نیز برای تهیه نمونه های استاندارد استفاده شد. لازمه چنین کاری بوجود آوردن یک محیط مصنوعی حاوی گردوغبار کوارتز بود که با طراحی و ساخت اتاقک گردوغبار^۲ عملی گردید و با تزریق پودر کوارتز توسط یک پمپ بادی بالا به مدت ۱۰ دقیقه غلظت یکنواختی از کوارتز خالص در اتاقک بوجود آمد و با تغییر مدت زمان نمونه برداری، نمونه های استاندارد برای گردوغبار کل و قابل استنشاق تهیه گردید (۴). سپس با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس، شدت نسبی پراش کوارتز در نمونه های استاندارد تعیین گردید و با داشتن شدت نسبی پراش و وزن های مشخص کوارتز، منحنی تغییرات نسبی برحسب وزن (منحنی های استاندارد) با استفاده از روشهای آماری به شکل یک خط راست ترسیم گردید (نمودار شماره ۱ تا ۳). در سنجش کمی کوارتز در نمونه های محیطی، ابتدا با استفاده از کارت ASTM^۳ مربوط به کوارتز آن خطی از پراش را می یابیم که شدت آن صددرصد باشد. این خط انعکاس اشعه ایکس توسط صفحات (۱۰۱) از کوارتز را مشخص می سازد که می توان به کمک قانون برآ $2dsine = \lambda$ با معلوم بودن طول موج اشعه متوکروماتیک بکار رفته، زاویه برآگ مربوطه (θ) را محاسبه نمود. حال شدت نسبی مربوط به همین خط را در نمونه محیطی (مجهول) اندازه گیری نمودیم و با داشتن شدت نسبی با مراجعه به منحنی استاندارد کوارتز مقدار کوارتز در نمونه مجهول مشخص می شود. سپس با در نظر گرفتن میزان هوای عبوری از روی فیلتر، درجه حرارت هوا، فشار اتمسفر، میزان سیلیس آزاد در فشار یک اتمسفر و درجه حرارت $25^{\circ}C$ برحسب میلی گرم بر مترمکعب محاسبه گردید.

یافته ها

در شترنگ ۲ میانگین غلظت برای گردوغبار $11/64 \text{ mg/m}^3$ ، گردوغبار قابل استنشاق $2/17 \text{ mg/m}^3$ ، میانگین سیلیس آزاد در گردوغبار کل $6/47 \text{ mg/m}^3$ و میانگین سیلیس آزاد در گردوغبار قابل استنشاق $0/95 \text{ mg/m}^3$ ، حداقل و حداکثر غلظت سیلیس آزاد قابل استنشاق برابر

۱- منظور از منحنی استاندارد، ترسیم یک منحنی بر روی محور مختصات است که چگونگی ارتباط بین مقادیر مختلف سیلیس آزاد در نمونه های معلوم (نمونه های استاندارد) و شدت نسبی پراش اشعه ایکس این مقادیر را نشان می دهد.

۲- Dust generating chamber

۳- American Society for Testing Materials

با $0/05 \text{ mg/m}^3$ و $2/8 \text{ mg/m}^3$ و همچنین شاخص های حداقل، میانگین، حداکثر و انحراف معیار غلظت گردوغبار کل و قابل استنشاق، غلظت و درصد سیلیس آزاد در گردوغبار کل و قابل استنشاق نشان داده شده است. میانگین غلظت گردوغبار کل در منطقه تنفسی کارگران آسیاب (۱) $21/7 \text{ mg/m}^3$ ، آسیاب (۲) $23/62$ ، سیلو $15/61$ ، کوره و انبار محصول $3/78$ ، تعمیرگاه مرکزی $4/60$ و اداری $2/59 \text{ mg/m}^3$ اندازه گیری شد. همچنین غلظت گردوغبار قابل استنشاق در ۶ کارگاه مذکور به ترتیب $3/78$ ، $3/8$ ، $2/2$ ، $1/37$ ، $1/34$ ، $1/1 \text{ mg/m}^3$ محاسبه شد (نمودار ۴). میانگین غلظت سیلیس آزاد در گردوغبار کل در شش کارگاه ذکر شده به ترتیب برابر با $15/34$ ، $16/98$ ، $6/30$ ، $1/24$ و $1/03$ ، $0/25 \text{ mg/m}^3$ و غلظت سیلیس آزاد در گردوغبار قابل استنشاق به ترتیب برابر با $2/55$ ، $0/74$ ، $0/35$ ، $0/29$ ، $0/1 \text{ mg/m}^3$ محاسبه شد (نمودار ۵). همچنین $18/6$ درصد کل ذرات معلق و $4/17$ درصد کل ذرات سیلیس آزاد موجود در هوای تنفسی، ذرات قابل استنشاق بودند. به طور کلی میزان سیلیس آزاد قابل استنشاق در منطقه تنفسی کارکنان کارگاه های مختلف کارخانه از مقادیر استاندارد OSHA^۱، ACGIH^۱ (به استثنای قسمت اداری) تجاوز کرده است. نمودار ۶، میانگین گردوغبار سیلیس آزاد قابل استنشاق کارگاه های مختلف را در مقایسه با استانداردهای مذکور نشان می دهد. مقدار سیلیس آزاد در گردوغبار کل و گردوغبار قابل استنشاق به ترتیب $21/6$ و $7/9$ برابر حد قابل قبول نماس استاندارد OSHA^۱ و غلظت سیلیس آزاد قابل استنشاق $9/5$ برابر حد آستانه مجاز استاندارد ACGIH^۱ می باشد.

گفتگو و بهره گیری پایانی

باتوجه به نمودار شماره ۴ ملاحظه می گردد که غلظت گردوغبار کل و قابل استنشاق در منطقه تنفسی کارگران آسیاب (۱) و (۲) و سیلو (مناطق نزدیک به منابع تولید و انتشار گردوغبار) در مقایسه با غلظت گردوغبار در کارگاه های کوره و انبار محصول، تعمیرگاه مرکزی و اداری (مناطق دور از منشأ تولید گردوغبار) بسیار بالاتر است. باتوجه به گردوغبار کارگاه های آسیاب و سیلو و ته نشین شدن گردوغبار در مسیر رسیدن به کارگاه های دور از منشأ تولید گردوغبار، منطقی به نظر می رسد. همچنین غلظت گردوغبار قابل استنشاق نسبت به گردوغبار کل در کارگاه های مختلف بسیار کمتر دچار نوسان غلظت شده است. این نتیجه نیز مورد انتظار

1- Occupational Safety and Health Administration

2- American Conference of Governmental Industrial Hygienist

3- $10 \text{ mg/m}^3\%SiO_2 + 2$

4- $0/1 \text{ mg/m}^3$ (1993)

- ۳- مرطوب سازی مواد اولیه به میزان ۵ درصد قبل از ورود به سنگ شکن ها
 ۴- تعمیر و فعال سازی سیستم های تهویه موضعی موجود
 ۵- ترمیم پوشش نوار مقاله هایی که جهت انتقال پودر سیلیس به کار گرفته می شوند.
 ۶- جمع آوری و انتقال پودر سیلیس غیرمصرفی از محوطه آسیاب جهت جلوگیری از انتشار آنها در اثر وزش باد
 ۷- بعنوان آخرین چاره، استفاده کارگران کارگاه های آسیاب، سیلو، کوره و انبار محصول و تعمیرگاه مرکزی از وسایل حفاظت تنفسی تا هنگامی که بهسازی های فوق جهت کاهش گردوغبار انجام گیرد.

سپاسگزاری

وطفه خود می دانم از همکاری های صمیمانه گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، آزمایشگاه اشعه ایکس، دانشکده فنی، دانشگاه تهران و مدیریت کارخانجات شیشه فزون تشکر و قدردانی کنم.
 شترنگ ۱ - تعداد نمونه های لازم گردوغبار کل و قابل استنشاق جهت برآورد غلظت واقعی گردوغبار در قسمت های مختلف کارخانه شیشه سازی

نوع گردوغبار	محل نمونه برداری					
	آسیاب (۱)	آسیاب (۲)	سیلو	کوره و انبار محصول	تعمیرگاه مرکزی	اداری
گردوغبار کل	۸	۶	۱۳	۱۲	۵	۶
گردوغبار قابل استنشاق	۵	۵	۸	۷	۵	۷

است زیرا که ذرات قابل استنشاق در مقایسه با ذرات گردوغبار کل براساس قانون استوکس^۱، سرعت ته نشینی کمتری دارند ومدت بیشتری در هوا معلق باقی می مانند و براحتی با جریانات ملایم هوا قادرند مسافت های بسیار زیاد را طی کنند بدین دلیل غلظت گردوغبار قابل استنشاق در کارگاه های مختلف کارخانه نسبت به گردوغبار کل کمتر دچار نوسان غلظت شده است. نمودار ۵ نشان می دهد که میزان سیلیس آزاد در گردوغبار کل در نواحی نزدیک به منابع تولید و انتشار، بسیار بالاتر از مناطق دور از منشأ تولید گردوغبار است که می تواند به چند دلیل باشد: اول اینکه سیلیس قسمت اعظم ماده اولیه شیشه در آسیاب خرد شده و پس از دانه بندی به سیلو فرستاده می شود، بنابراین قسمت اعظم گردوغبار در این کارگاه سیلیس آزاد می باشد. دوم اینکه به علت بعد مسافت، ذرات درشت قبل از رسیدن به نواحی دوردست رسوب می کنند و سوم اینکه براساس قانون استوکس به علت بیشتر بودن دانسیته ذرات سیلیس آزاد (۲/۶۴) نسبت به سایر مواد مصرفی (مانند کربنات سدیم...) این ذرات سریع تر ته نشین می شوند و چهارم اینکه وجود گردوغبارهای غیر از سیلیس در نواحی دوردست موجب شده است که غلظت سیلیس آزاد در مناطق آسیاب زیاد و در نواحی دوردست به شدت کاهش یابد.

میزان گردوغبار قابل استنشاق در گردوغبار کل در آسیاب (۱) ۱۸٪، آسیاب (۲) ۱۶٪، سیلو ۱۵٪، تعمیرگاه مرکزی ۲۹٪، کوره و انبار محصول ۳۶٪ و قسمت اداری ۴۴٪ اندازه گیری شد. درصد گردوغبار قابل استنشاق در گردوغبار کل با دور شدن از منابع تولید گردوغبار (آسیاب و سیلو) افزایش می یابد. بنابراین لازم است به این نکته توجه شود که اندازه گیری و ارزشیابی گردوغبار کل (به دلیل مشخص نبودن درصد گردوغبار قابل استنشاق در آن) و مقایسه آن با استانداردها، خالی از اشکال نیست، چرا که از نظر ایجاد پنوموکونیوزهای شغلی، ذرات قابل استنشاق اهمیت دارند. در ارزشیابی میزان تماس با گردوغبار سیلیس آزاد (کوآرتز) بخصوص در مناطق دور از منشأ تولید گردوغبار پیشنهاد می شود، حتی الامکان گردوغبار قابل استنشاق مورد اندازه گیری و ارزشیابی قرار گیرد. همچنین به علت بالا بودن غلظت سیلیس آزاد در تمام کارگاه های کارخانه و تجاوز از حد استاندارد، توصیه می شود موارد ذیل به ترتیب جهت کاهش گردوغبار در سطح کارخانه صورت گیرد.

۱- پائوجه به اینکه عملیات آسیاب، سرتند و دانه بندی عمده ترین منابع تولید گردوغبار سیلیس آزاد در سطح کارخانه هستند، عملیات مذکور به محل استخراج سیلیس (معدن) انتقال یابد تا افراد کمتری در معرض گردوغبار قرار گیرند.

۲- جایگزینی فرآیند مرطوب به جای فرآیند خشک و استفاده از سیلیس شسته شده در فرآیند

$$VS = \frac{3(P_p - P)D^2}{18\mu}$$

۱- قانون استوکس که رابطه آن بدین قرار است:

VS = سرعت ته نشین ذرات
 P = دانسیته گاز(هوا)
 Pp = دانسیته ذرات
 D = قطر ذره
 μ = گرانیوی (ویسکوزیته) گاز یا هوا

کتابنامه

۱- صمیمی، بهزاد؛ پرویز پور، داربوش (۱۳۵۶): بررسی شرایط محیط کار در صنایع شیشه ایران از نظر ایجاد سیلیکوزیس، نشریه شماره ۲۰۰۱، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه تهران.

۲- ملاحسینی، شیوا (۷۰ - ۱۳۶۹): بررسی غلظت و میزان پراکندگی ذرات معلق به روش تفرقه اشعه ایکس و رسم منحنی های استاندارد در صنعت ریخته گری، پایان نامه، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه تهران.

3-ACGHI (1993): TLU(s) Threshold limit values and biological exposure indices.

4-Allen G, etal. (1974): X-ray diffraction determination of alpha Quartz in respirable and total dust samples from sand blasting operation'. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*

5-Bumsted HE (1973): Determination of alpha quartz in the respirable portion of airborne particulate by X-ray diffraction, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (34).

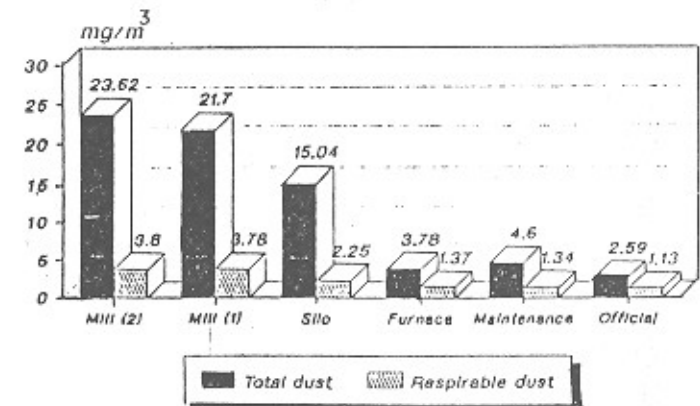
6-Eller PM (1991): Niosh Manual of Analytical Methods, Vol: 2.

7-Freedman RW (1974): An filter analysis of quartz in respirable coal dust by infrared absorption and X-ray diffraction, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*

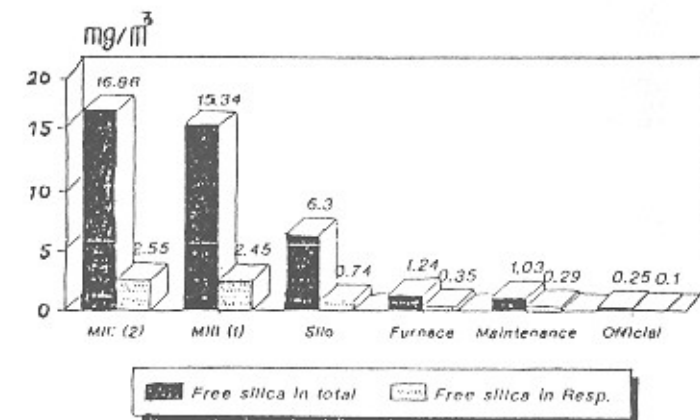
8-Georg D, Clayton, Florence EC (1993): *Pattey, industrial Hygiene and toxicology*, Fourth edition, part A, (2): 831-3.

9-International Labour Office (1983): Encyclopedia of occupational health and safety, Vol : 2.

10-Kohyoma Norihik (1985): A new X-ray diffraction method for the quantitative analysis of free silica in the air borne dust in working environmental, *industrial Health* (23).



نمودار ۴- میانگین غلظت گردوغبار کل و قابل استنشاق در منطقه تنفسی کارگران قسمت های مختلف کارخانه شیشه قزوین



نمودار ۵- میانگین غلظت سیلیس آزاد در گردوغبار کل و قابل استنشاق در منطقه تنفسی کارگران قسمت های مختلف کارخانه شیشه قزوین

- 11- Kreidle NJ, Vhlmann (1984): Glass Science and Technology, Vol: 2.
- 12- Mallissa H (1978): Analysis of airborne particles by physical methods. CRC Press.
- 13- WHO , IRRCC (1987) : Monographs on the evaluation on the carcinogenic risk of chemical to human, Silica and some silicates, Vol : 24.