

TNT 作业工人尿中 TNT 及其代谢物含量的研究

王任群 赵 肃 郑明玉 张书新

摘要 目的 寻找职业接触 TNT 敏感、特异的生物监测指标及制订生物接触限值 (BEL)。方法 对车间空气中 TNT 浓度与接触者尿中 TNT、代谢物 4-氨基-2,6-二硝基甲苯 (4A) 和 2-氨基-4,6-二硝基甲苯 (2A) 含量的相关性进行了分析。结果 尿中 TNT 及其代谢物含量与空气中 TNT 浓度显著相关, 尤其是 4A 和 2A。班后与班前比较, 尿中 4A 含量班后显著高于班前。结论 班后尿中 4A 含量是职业接触 TNT 生物监测的敏感指标。

关键词 三硝基甲苯 代谢物 生物监测

Studies on Urine Concentrations of TNT and Its Metabolite Wang Renqun, Zhao Su, Zheng Mingyu, et al. Department of Occupational Health Shenyang Medical College, Shenyang, Liaoning 110031

Abstract Objective To look for a sensitive and specific indicator reflecting exposure to TNT for biological monitoring and to formulate a biological exposure limit of TNT. **Methods** Relationship between air concentrations of trinitrotoluene (TNT) at workplaces urine levels of TNT, 4-amino-2,6-dinitrotoluene (4A) and 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2A), metabolite of TNT, in the exposed workers was analyzed. **Results** Urine levels of TNT and its metabolite correlated significantly to air concentrations of TNT at workplaces especially 4A and 2A. Urine levels of 4A were significantly higher before than after work shifts. **Conclusion** It suggests that urine level of 4A after work shift is a sensitive indicator for occupational exposure to TNT.

Key words Trinitrotoluene (TNT), Metabolite, Biological monitoring

2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 作为硝胺炸药的主要组成成分, 广泛应用于国防、煤炭、化工及采矿等行业。为寻找职业接触 TNT 敏感、特异的生物监测指标及制订生物接触限值 (BEL) 提供依据, 本研究测定了 TNT 作业工人尿中 TNT 及其代谢物含量, 并与车间空气中 TNT 粉尘浓度作了相关分析, 结果如下。

1 对象与方法

1.1 对象

1.1.1 接触组: 选择工龄 1 年以上, 不同 TNT 接触浓度的工人 39 名 (男 29 名, 女 10 名), 平均年龄 (32±6) 岁, 平均工龄 (11±5) 年。

1.1.2 对照组: 选择非接触 TNT 的健康人 30 名作为对照。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器: 日本产岛津 GC-9A 型气相色谱仪, 附 C-R2AX 数据处理机, 电子捕获检测器。

色谱操作条件: 固定液为 silicone OV-17, 担体为 Chromosorb W (AW-DMCS) 60~80 目; 柱温: 空气样品为 210℃, 尿样为 220℃; 检测器温度 250℃; 载气为氮气 (45ml/min)。

1.2.2 试剂: TNT 由某化工厂提供 (纯度为 100%), 4A 及 2A 标准品由中国预防医学科学院提供。TNT、4A、2A 的标准液浓度分别为 0.25、0.47 及 0.22 μ g/ml。

1.3 测定指标及方法

1.3.1 车间空气中 TNT 粉尘浓度的测定: 按《车间空气监测检验方法》(第二版) 中的气相色谱法测定^[1]。用 100ml 注射器连接装有处理过的玻璃纤维滤纸的采样夹, 以 100ml/1~2s 的速度抽取 200ml 空气。采样后将滤纸用苯溶脱, 以保留时间定性, 峰面积定量。

1.3.2 尿中 TNT、4A 及 2A 含量的测定: 按《生物材料中有毒物质分析方法手册》中的气相色谱法测定^[2]。用聚乙烯瓶收集 39 名工人班后尿及 8 名工人班前尿 (脱离接触 24h) 100ml, 测其比重, 加 10ml 浓盐酸防腐, 储存于普通冰箱内。测定时取 1.1ml 尿样加 0.1ml 浓盐酸, 加热水解, 调 pH 为 7~8 后用甲苯萃取。以保留时间定性, 峰面积定量。

1.4 统计处理

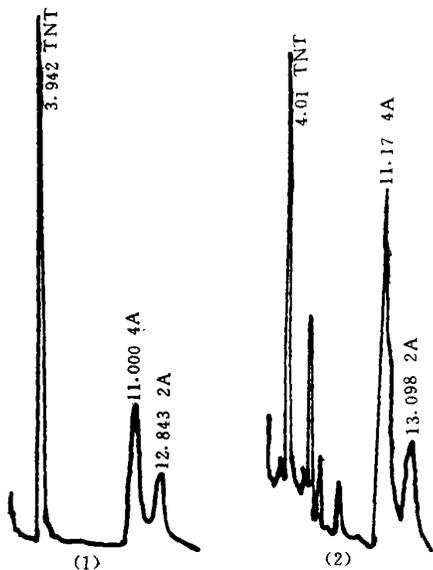
用 Foxbase 软件建立数据库, SAS 软件包在 486 微机上进行分析。

2 结果

2.1 TNT、4A 和 2A 标准品及尿样的色谱图 (见图 1)

作者单位: 110031 沈阳医学院 (王任群、赵肃), 辽阳一五三医

院 (郑明玉), 沈阳市传染病医院 (张书新)



(1) TNT、4A 和 2A 的色谱图
(2) 尿 TNT、4A 和 2A 的色谱图

图 1 TNT、4A 和 2A 标准品及尿样的色谱图

2. 2 车间空气中 TNT 粉尘浓度 (见表 1)

表 1 车间空气中 TNT 粉尘浓度 mg/m³

工种	n	\bar{x}	s	波动范围
球磨	4	67.0	11.0	52.5~78.1
干燥	7	26.6	23.4	4.7~57.7
装药	9	16.9	7.4	6.1~26.8
包装	10	5.8	2.8	1.7~10.6

2. 3 尿中 TNT、4A、2A 浓度 (见表 2)

2. 4 班前、班后尿中 4A 含量比较 (见表 3)

2. 5 对照组尿样中均未检出 TNT、4A 及 2A

3 讨论

3. 1 职业接触 TNT 的生物监测指标

本次测定在绝大多数工人尿中检出了 TNT, 检出率为 64.1%, 而尿中 4A 及 2A 的检出率均为 100%, 表明 TNT 在体内的清除速度较快, 4A 和 2A 在体内有一定蓄积^[3], 排出速度较 TNT 慢。各工种工人尿中 TNT、4A 及 2A 浓度均与车间空气中 TNT 粉尘浓度密切相关, 尤以 4A 显著 ($P < 0.05$), 且接触 TNT 最高和最低浓度的球磨和包装工人尿中 4A、2A 含量差异

表 2 尿中 TNT 及其代谢物浓度

mg/L

工种	TNT			4A			2A		
	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s
球磨	1	0.13	0.11	9	3.17*	2.10	9	1.45*	1.13
干燥	8	0.13	0.08	10	2.72	1.74	10	1.28	0.89
装药	6	0.37	0.16	10	2.48	1.96	10	1.05	0.90
包装	10	0.10	0.07	10	1.17	0.54	10	0.40	0.22
合计	25	0.18	0.15	39	2.36	1.87	39	1.07	0.94

*示与包装比 $P < 0.05$

表 3 班前、班后尿中 4A 含量比较

mg/L

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
班前	3.59	0.29	0.35	0.43	2.37	1.64	2.12	0.42
班后	4.66	0.50	0.54	4.86	2.68	5.07	5.03	0.55

有显著意义, 说明尿中 4A 和 2A 浓度能较好地反映实际接触 TNT 的水平, 提示尿中代谢物 4A 和 2A 可作为职业接触 TNT 的生物监测指标。鉴于 4A 的敏感性相对高于 2A, 且二者高度相关 ($r = 0.96, P < 0.01$), 说明 4A 的代表性更好。另对 8 名同工种工人班后与班前尿比较, 只有 4A 含量班后显著高于班前 ($P < 0.05$), 即班后尿中 4A 含量明显增加, 但二者未呈现相关关系, 说明日接触浓度主要影响班后尿中 4A 含量。故测定工人班后尿中 4A 更能准确反映接触

TNT 的真正水平。Woollen 等报道连续接触 TNT, 人体内会有少量蓄积, 4~5 天达峰值, 故采集周末班后尿来评估 TNT 作业工人体内的近期 TNT 负荷其代表性更好^[4]。而评价其长期负荷, 最近有学者提出采用血红蛋白加合物作为 TNT 长期职业接触的生物监测指标, 并有助于非中毒性肝损害的鉴别^[3]。

3. 2 TNT 的生物接触限值

既然尿中 4A 能准确反映接触 TNT 的真正水平, 那么可以提出 TNT 接触者尿中 4A 的生物接触限值。

因检测方法不同,世界卫生组织(WHO)提出的生物接触限值为30mg/L,我国学者的建议值为1mg/L,因此,应在充分研究职业接触TNT的剂量-效应关系、规范检测方法的基础上,提出我国TNT接触者尿中4A的生物监测限值。

4 参考文献

- 1 中国预防医学科学院卫生研究所,主编.车间空气监测检验方法.第二版.北京:人民卫生出版社,1987.366~368

- 2 线引林,主编.生物材料中有毒物质分析方法手册.北京:人民卫生出版社,1994.293~296
- 3 龚梓初.对制定TNT经皮肤吸收卫生标准的商榷.中华劳动卫生职业病杂志,1990,8(3):164
- 4 Woollen BH, et al. Trinitrotoluene, assessment of occupational absorption during manufacture of explosives. Br J Ind Med, 1986, 43: 465
- 5 刘玉瑛,等.三硝基甲苯血红蛋白加合物作为生物监测的标志物.中国药理学与毒理学杂志,1992,6(2):147

(收稿:1998-01-12 修回:1998-04-06)

· 尘毒防治 ·

乡镇蓄电池厂铅治理效果评价

顾玉芳 李卫萍

近年来,随着乡镇工业的发展,乡镇企业职业危害越来越严重,乡镇蓄电池厂铅中毒屡有发生,已成为一个突出的问题.现就某乡镇蓄电池厂铅污染治理情况阐述如下.

1 对象与方法

1.1 对象

1995~1996年该蓄电池厂车间空气铅浓度为治理前组,1997~1998年为治理后组.治理前铅作业工人63人,平均年龄36岁,平均工龄9年3个月;治理后铅作业工人46人,平均年龄38岁,平均工龄11年1个月,治理后46人均均为治理前的工人.两者具有可比性.

1.2 内容与方法

1.2.1 劳动卫生学调查 包括一般情况,防护措施和车间空气铅浓度测定(用火焰原子吸收光谱法).

1.2.2 尿铅测定 采取每人晨尿,用热消化双硫脲比色法;

1.2.3 铅中毒、铅吸收诊断 以尿铅测定值为主要依据指标,参考GB11504—89《职业性慢性铅中毒诊断标准及处理原则》综合诊断.

1.3 资料收集 嘉兴市卫生防疫站历年监督监测资料和职业性体检资料.

2 结果与分析

2.1 劳动卫生调查

2.1.1 一般情况 该厂属村办小企业,1983年与上海某厂联营投产,生产蓄电池.企业领导、工人均为农民,文化素质较低,缺乏安全卫生意识.生产设备简陋,都为手工操作.车间系村学校改建,自然通风较差,又无机械通风装置.治理前,电解铅(含铅量99.99%)年用量300吨左右;治理后,电解铅年用量295吨左右,前后基本一致.

2.1.2 防护情况 治理前的1995、1996年无任何防护措施.1997年开始综合治理,建立健全严格的卫生管理制度,对作

业工人进行职业卫生知识培训,提高企业领导卫生管理意识,提高职工自我保护能力;缩短日工作时间,由原来12小时/日改为8小时/日;删除超标严重的刮头工段(铅浓度高达1.735mg/m³);控制熔铅炉温至多400℃,熔铅炉上方安装了抽风排毒装置等措施.

2.1.3 治理前后车间空气铅浓度 由表1可见,治理后样品合格率比治理前提高了4倍.

表1 治理前后车间空气铅浓度测定结果 mg/m³

	样品数 (份)	铅浓度范围	平均值	样品合格 数(份)	合格率 (%)
治理前	14	0.020~1.735	0.475	2	13.33
治理后	12	0.0015~0.969	0.144	7	58.33

2.2 治理前后铅作业工人尿铅结果

表2 治理前后铅作业工人尿铅值测定结果 mg/m³

	受检人数	范围	平均值
治理前	63	0.039~1.239	0.161
治理后	46	0.015~0.495	0.062

$t=2.75 P<0.01$

由表2可见,治理前后铅作业工人尿铅平均值两者差异有非常显著性意义($P<0.01$).

2.3 治理前后铅中毒、铅吸收发生率

治理前接触工人63人,铅中毒25人,发生率39.68%,其中2人中度中毒;铅吸收8人,发生率12.70%。治理后无铅中毒病人发生;铅吸收10人,发生率21.74%。

上述结果表明,抓好综合防治措施,能够有效改善乡镇蓄电池厂作业环境铅污染,控制职业病的发生.因此,值得企业借鉴.但铅危害的治理工作还需进一步加强,并做到常抓不懈.