

·标准研究·

车间空气中钽及其氧化物卫生标准制订研究

尹效华 陈裕旭

钽为稀有难熔金属, 工业上广泛用于化工、电子、机械和航天航空等领域, 医学上还用作人体植入物、手术材料和造影剂。

我们以生产现场调查研究结果为基础, 参考国内外对钽及其氧化物的研究报道和职业接触限值, 结合我国经济技术条件和防尘技术的可行性, 经综合分析和全面权衡, 提出我国车间空气中钽及其氧化物的最高容许浓度及时间加权平均容许浓度建议值。

1 理化性质

钽 原子序数 73 原子量 180.95, 相对密度 16.60, 熔点 2996℃, 沸点 5425℃, 钽的化学性质极为稳定, 除氢氟酸、热浓硫酸和碱外, 能抗御其他有机和无机酸。钽在 200℃ 开始氧化, 在 300℃ 左右开始与氮起反应。在室温下与氟反应, 高于 250℃ 时能与其他卤素反应。氧化钽的化学惰性和生物学特征与钽相同, 在常温下完全不起化学反应, 在水和许多酸中均不溶解。钽及其氧化物在车间空气中主要以粉尘形式存在。

2 毒理学研究

据报道, 金属钽及其氧化物急性毒性属实际无毒, 大鼠经口 LD₅₀ 大于 8000mg/kg, 经腹腔注射对大鼠也无毒作用, 对皮肤、粘膜无刺激作用^[1]。动物气管内注入钽, 可产生一过性支气管炎、间质性肺炎、充血和病灶周围肺气肿以及围绕金属沉着部位肺炎, 但整个过程无纤维化发生^[2]。钽可长时间滞留肺内, 除周围血液中白细胞总数增高外, 实验动物的临床表现、血尿常规、肝肾功能均基本正常^[3]。尽管钽在淋巴结中大量聚集, 但这些结构中未见组织学或病理学改变^[4]。体外实验显示钽尘对肺细胞无明显毒作用^[5]。

3 劳动卫生与流行病学调查

1940 年纯金属钽首次运用于医疗, 到目前为止, 除有 1 例体内植入钽钉后出现慢性荨麻疹的病例报道外, 大多数均认为钽作为人体植入物未发现任何不良反应。职业中毒未见临床报道。有个别报道认为钽作业工人中, 可出现肺部 X 线早期纤维化改变、慢性萎缩性鼻炎, 但证据不够充分^[1]。钽湿法冶炼工人鼻咽炎明显高于对照组, 可能与冶炼时的酸雾等刺激性气体有关^[6]。有人认为钽与其他重金属形成合金时, 可能是导致重金属尘肺和皮肤损害的病原^[1], 但与体内多种生物材料中钽的含量无关, 也与接触工龄无关, 其致病机理可能与过敏及某些金属(如钴)本身的抗原性有关^[7]。

我们调查了 3 家生产或使用钽及其氧化物的工厂, 共 113 名钽作业工人, 接触工龄 6 个月~33 年, 对照组为不从事钽

作业及其他有害作业的 101 名职工。空气中钽及其氧化物浓度、分散度, 每季度测定 3 天, 测定 1 年, 共测样品 172 个, 钽及其氧化物(以钽计)测定值范围 0.1~16.5mg/m³(浓度分布频度见表 1), 平均 0.1~7.6mg/m³, 粉尘分散度 < 5μm 的占 98.5%~100%, 粉尘中游离 SiO₂ 含量都在 1% 以下。高浓度作业岗位工作时间不长(< 1h/d), 时间加权平均浓度 0.5~4.2mg/m³。

表 1 车间空气中钽及其氧化物浓度分布频度

浓度范围 (mg/m ³)	采样个数	分布频度 (%)
< 1	70	40.7
1~5	61	35.5
> 5	41	23.8
合计	172	100

3 家企业接触组工人虽然部分症状和体征(神衰征候群、鼻干、胸痛、鼻咽粘膜萎缩等)的检出率略高于对照组, 但无统计学差异。按工龄 < 5 年、5~15 年、> 15 年, 按岗位粉尘平均浓度 < 1mg/m³、1~5mg/m³、> 5mg/m³ 以及按吸烟与不吸烟分别分组, 经统计各组与对照组差异均无显著意义。肺功能、心电图、胸部 X 线摄片检查结果与对照组无显著差异。未见尘肺改变。接触组工人的血尿常规、肝肾功能以及具有尘肺早期生化改变意义的血清铜蓝蛋白、血清游离羟脯氨酸含量, 与对照组工人相比差异亦无显著意义。这些调查表明, 在我国目前生产条件下, 未发现钽及其氧化物对工人健康有明显影响。

4 国外卫生标准

美国政府工业卫生学家会议(ACGIH)根据钽及其氧化物急性毒性属实际无毒, 呼吸道感染只见一过性炎症和充血, 实验只引出“轻微界限性色素沉着的粉尘损害”, 未发现肺组织的纤维化; 动物体内植入钽盘和钽网, 人体在外科手术长期运用钽网作疝修复术和氧化钽用作烧伤的一种敷料, 经长时间观察均未见由于钽及其氧化物所致的有害影响等相对生物学惰性的证据, 于 1980 年推荐其阈限值为 5mg/m³, 短间接接触限值为 10mg/m³(按钽计), 1996 年颁布的阈限值标准仍维持 5mg/m³^[8,9]。英国及德国推荐的该物质时间加权平均容许浓度也为 5mg/m³(1987 年)。前苏联规定车间空气中钽及其氧化物最高容许浓度为 10mg/m³^[10]。

5 钽及其氧化物卫生标准建议值

综上所述, 我们提出钽及其氧化物最高容许浓度和时间加权平均容许浓度的建议值的依据如下:

(1) 钽及其氧化物属基本无毒, 未见职业中毒报道;

(2) 动物实验显示钽尘主要效应是肺部刺激作用, 钽尘长期在肺部及淋巴结中滞留, 未见组织学和病理学改变;

(3) 本次调查车间空气中钽及其氧化物平均浓度为 $0.1 \sim 7.6 \text{ mg/m}^3$, 时间加权平均浓度为 $0.5 \sim 4.2 \text{ mg/m}^3$, 接触工龄长达 33 年, 钽作业工人健康未产生不良影响;

(4) 现场调查及建议标准反馈意见表明在我国现有技术、工艺、设备水平下本建议值是现实可行的;

(5) 国外钽及其氧化物的车间空气卫生标准。

因此, 我们认为钽及其氧化物(按钽计)的最高容许浓度为 10 mg/m^3 , 时间加权平均容许浓度为 5 mg/m^3 是合适的、现实可行的。

(本标准已为全国卫生标准技术委员会劳动卫生分委会全体委员审议通过)。

6 参考文献

- 1 王世俊, 主编. 金属中毒. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1988. 463~467
- 2 Schepers, et al. The biological action of tantalum oxide. Arch Ind Health, 1955, 12: 121~123

- 3 刘玉瑛, 等. 钽的毒性及其在大鼠体内的存留. 卫生研究, 1990, 19(4): 4~6
- 4 Paul E Morrow, et al. Pulmonary retention and translocation of insufflated tantalum. Radiology 1976, 121: 415~421
- 5 Mathay, et al. Tantalum oxide and alveolar macrophage function. Investigative Radiology, 1977, 12: 292~294
- 6 李德昌. 钽铌湿法冶炼作业对工人健康影响的初步调查. 工业卫生与职业病, 1983, 9(2): 98
- 7 Sabbioni E, et al. Metal determination in isological specimens of diseased and non-diseased hard workers. Total Environ, 1994, 150: 41~54
- 8 ACGIH. Tantalum. Documentation of the threshold limit values. Fourth Edition, 1980. 385~386
- 9 ACGIH. 1996 TLVs and BELs. Second printing, 1996. 34
- 10 中国预防医科院劳动卫生职业病研究所, 主编. 车间空气监测检验方法. 第三版. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 555

(收稿: 1998-12-29)

· 事故报道 ·

一起急性汽油沥青混合物中毒事故报告

刘琴利 杨海峰

1994年6月, 我市某钢管厂涂油机房修理作业点发生了一起急性汽油沥青混合物中毒事故, 致使1人死亡。现报告如下。

1 一般资料

该工段应用 70 号汽油溶解沥青(比例 2.5:1), 靠油泵泵送该溶液(俗称沥青漆)入喷涂室, 喷于钢管表面防锈, 泵房位于半封闭的车间厂房内, 面积约 $3.8 \text{ m} \times 3.4 \text{ m}$, 泵位于地下 1.6m 处, 无机械通风设备。

2 中毒经过及病人临床表现

6月12日下午5时30分, 代某和段某至泵房检修泄漏的压油泵, 1小时后接班人员发现2人均倒在泵旁约10cm深的混合液中, 将2人抬出时, 其衣服均被浸湿并有浓汽油味。2人均未采取任何防护措施。

2例均为男性, 既往健康, 段某有汽油过敏史。代某颜面重度发绀, 呼吸、心跳均已停止。段某呈昏迷状态, 全身抽搐, 急送医院抢救。代某到医院时已死亡, 临床诊断: 急性汽油、沥青混合物中毒窒息。段某吸氧30分钟后意识恢复, 抽搐停止, 仍觉头痛、头昏、恶心、胸闷。听诊肺部可闻湿性音。外科检查: 段某背下部、双臀, 双大腿内后侧、左小腿、右小腿后侧, 双足背计约32%创面表面暗红, 轻拭即剥脱, 创底被油污染至黑色, 创面可闻及汽油味。临床诊断:

急性汽油、沥青混合物中毒致剥脱性皮炎。经治疗后, 于7月7日痊愈出院。

3 现场测定数据

该车间涂油机房坑内修理作业点汽油浓度为 8750 mg/m^3 , 超标 23.9 倍。另外 2 份样品经省防疫站测定, 汽油浓度分别为 5019.8 mg/m^3 (超标 13.3 倍), 4755.6 mg/m^3 (超标 12.6 倍)。因条件所限, 未对沥青进行测定。

4 讨论

经现场调查, 我们认为事故主要是由于空气中汽油浓度过高, 氧含量明显下降引起窒息所致。因为事故现场无机械通风设备; 另外, 汽油与沥青经皮肤吸收的联合毒作用也不容忽视。

5 建议

工矿企业应制订严格的安全操作规程; 定期对仪器设备进行维护检修, 严防跑、冒、滴、漏发生, 并应不断完善有毒有害作业岗位的安全防护措施, 如安装机械通风设备, 佩戴防毒面具等; 认真做好就业前体检, 发现有职业禁忌证者应及时调离有害工种; 在工作中应普及有害作业现场救护知识, 以防发生事故时延误诊治时间。

(收稿: 1997-03-24 修回: 1997-05-14)

作者单位: 721001 宝鸡市卫生防疫站