

一起职业性急性甲醇和乙酸甲酯混合中毒事故调查

王淑玉¹, 陈浩¹, 傅绍周¹, 陈嘉欣², 刘国平³

(1. 中山市疾病预防控制中心职业病监测评价所, 广东 中山 528400; 2. 中山市卫生健康局职业卫生科; 3. 中山市疾病预防控制中心理化检验所)

关键词: 甲醇; 乙酸甲酯; 中毒

中图分类号: R135.1 **文献标识码:** C

文章编号: 1002-221X(2023)01-0093-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyx.2023.01.034

2021 年 9 月 9 日, 我市疾病预防控制中心接到市卫生健康局中毒事故报告电话, 市人民医院收治了 1 例双眼视物模糊的复合布生产工人, 自述同工作区域其他工友也有类似恶心、头晕、视力模糊等症状, 怀疑职业性甲醇中毒。市疾控中心立即组织专业人员开展现场调查检测。

1 职业卫生学调查

1.1 现场调查 该企业于 2021 年 3 月 17 日成立, 为生产复合布的私营企业, 生产员工 85 人。6 月开始打版, 8 月开始正式生产, 主要设备有胶点转移复合机、松布机、查布机, 上胶使用的化学品主要有聚氨酯胶 (200 kg/d)、稀释剂 (385 kg/d)、架桥剂 (20 kg/d)、二甲基甲酰胺 (10 kg/d)。生产工艺见图 1。

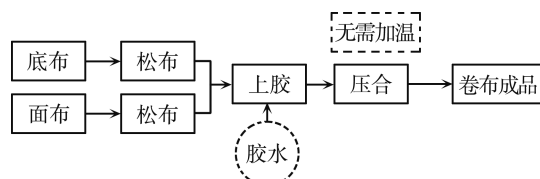


图 1 生产工艺流程

车间位于二楼, 总面积约 8 000 m², 生产区域位于中央, 北面为办公室和食堂, 南面为调药房。共 6 条生产线, 5 条正常运行, 相互之间无间隔。每条生产线有 12 名作业工人, 劳动者佩戴一次性医用口罩, 穿短袖工作服。事发前的 9 月 6 日晚当事人工作 12 h。公司于 9 月 3 日采取了软帘围蔽, 将生产线完全包围, 围蔽区面积大约 1 280 m², 高度 4.5 m, 密不透风的软帘隔断可能进一步提高了空气中化学毒物的浓度。

每条生产线设 1 个上吸罩, 6 条生产线共用一根主风管, 根据企业提供的资料, 风机风量为 34 800 ~

48 800 m³/h。现场调查发现, 局部排风罩设置不合理, 罩口和毒物发生源距离较远, 同时风罩与风管、风管与风管之间均为直角连接, 风管阻力过大, 不能有效收集有害气体。

1.2 现场检测 9 月 9 日疾控人员接报后立即抵达现场, 工厂仍处于正常生产状态, 现场化学物气味浓重, 采用快速检测管 (draeger, 德国) 在上胶操作位检测甲醇浓度约为 328 mg/m³。对该企业所使用的有机溶剂 (包括生产线正在使用的胶水和稀释剂各 1 份、仓库库存溶剂 8 份) 进行抽检, 并采用硅胶管、碳管、气袋分别对上胶、拉布岗位进行空气采样, 短时流量为 100 ml/min、采集 15 min, 长时间采样流量为 50 ml/min、采集 60 min。甲醇检测依据《工作场所空气有毒物质测定 第 84 部分: 甲醇、丙醇和辛醇》(GBZ/T 300.84—2017), 乙酸甲酯依据《工作场所空气有毒物质测定 第 122 部分: 甲酸甲酯和甲酸乙酯》(GBZ/T 300.122—2017) 测定。检测结果显示, 现场使用的稀释剂和胶水的可挥发性组分分别为甲醇 20.49%、10.98%, 乙酸甲酯 51.41%、40.21%。上胶操作位短时间采样甲醇浓度最高为 1 646 mg/m³, 容许浓度 50 mg/m³, 短时间超标倍数 32.9; 长时间采样甲醇浓度 277 mg/m³, 容许浓度 25 mg/m³, 根据工作时间调整后的容许浓度为 19.5 mg/m³, 长时间超标倍数 14.2。短时间采样乙酸甲酯最高浓度为 432 mg/m³, 容许浓度 500 mg/m³; 长时间采样浓度 157 mg/m³, 容许浓度 200 mg/m³, 根据工作时间调整后的容许浓度为 156.3 mg/m³, 长时间超标倍数 1.0。拉布操作岗位短时间采样甲醇最高浓度 250 mg/m³, 短时间采样乙酸甲酯浓度 90.8 mg/m³。

2 典型病例

患者, 女, 31 岁, 拉布岗位工人, 9 月 8 日以双眼视力下降 1 d 余、加重半日入院, 患者 5 d 前眼睛有灼痛感, 2 d 前自觉头晕, 略有头痛; 9 月 7 日下午出现视物模糊, 8 日上午视物模糊加重, 仅能看清眼前人影, 下午完全失明。患者意识清醒, 对答切题, 构音清晰, 双侧眼球运动正常, 无眼颤, 双侧视

作者简介: 王淑玉 (1982—), 女, 硕士, 主任医师, 从事职业卫生检测评价和职业病诊断工作。

力完全丧失,无光感,双侧瞳孔等大等圆,直径 5 mm,对光反射迟钝,辐辏反射正常。四肢肌力正常,深浅感觉无明显异常。无肢体乏力及麻木。血气分析:pH 7.25, PCO_2 18 mmHg ($\downarrow$), 标准碳酸氢根 11.8 mmol/L ($\downarrow$); 红细胞外剩余碱 -19.3 mmol/L。血 K^+ 3.42 mmol/L ($\downarrow$), Na^+ 131 mmol/L ($\downarrow$)。市人民医院入院诊断为(1)中毒性视神经损害?可逆性后部白质脑病综合征;(2)代谢性酸中毒;(3)低钠、低钾血症。给予脱水、激素减轻水肿,纠酸、纠正电解质紊乱、营养神经、改善循环等治疗。经广东省职业病防治院依据《职业性急性甲醇中毒的诊断》(GBZ 53—2017)和《职业性急性化学物中毒的诊断 总则》(GBZ 71—2013)诊断为职业性急性重度化学物(甲醇、乙酸甲酯)中毒。目前该劳动者仅有光感,色盲。

3 讨论

本起中毒并非简单的甲醇中毒,而是甲醇和乙酸甲酯协同作用导致。事故现场检测时企业处于正常生产状态,检测结果比较真实地反映了患者的接触情况。空气中甲醇短时间采样浓度超标倍数最高为 32.9,长时间采样浓度超标倍数最高为 14.2;同时,乙酸甲酯长时间采样浓度 157 mg/m^3 ,根据工作时间调整后的乙酸甲酯长时间接触容许浓度为 156.3 mg/m^3 ,超标 1.0 倍;短时间采样浓度(432 mg/m^3)接近国家职业接触限值(500 mg/m^3)。

乙酸甲酯中毒引起视神经损害的报道极少。Ogawa 等^[1]曾报道吸入含甲醇和乙酸甲酯的混合有机溶剂致稀释剂嗅食者发生急性视神经病变,双眼视力降至 0.01,约 4 个月 after 视力恢复正常。与单独接触甲醇相比,同时接触甲醇和乙酸甲酯更容易导致视力严重损害^[1]。文中患者 5 年来每天接触含甲醇的稀释剂(甲醇 15%、乙酸乙酯 11%、甲苯 67%、异丙醇 5%,其他 2%),未发生视力受损。5 d 前,因更换了稀释剂,开始接触含有甲醇和乙酸甲酯的稀释剂(甲醇 20%、乙酸甲酯 20%、甲苯 57%、其他 3%)而致视力受损。甲醇和乙酸甲酯的沸点分别为 64.7℃、56.9℃,20℃ 时饱和蒸汽压分别为 98 mmHg、173 mmHg,二者还可以形成共沸物,导致沸点进一步降低,挥发性增强。在体外,血液中乙酸甲酯快速水解为甲醇,75%的乙酸甲酯在 2 h 内水解^[2];在体内,乙酸甲酯通过血液和组织中的非特异性羧基酯酶将化合物快速水解为甲醇和乙酸,乙酸甲酯进入体内可代谢产生甲醇,导致类似甲醇中毒症状^[3]。

甲醇中毒导致视神经损害具有明显的个体差异。

虽然检测结果表明工作场所甲醇浓度普遍超标,但接触毒物者视神经损害表现各异。甲醇导致的视网膜不可逆损害与体内甲酸有关^[4]。甲醇在体内被乙醇脱氢酶代谢为甲醛,后者在体内快速被醛脱氢酶代谢为甲酸盐。甲酸盐的积累可导致酸中毒、视网膜损伤、视力损害和死亡。甲醇具有器官和物种选择性毒性,饮酒或联合使用叶酸加维生素 B_6 、 B_{12} 有助于减轻急性甲醇毒性^[5]。

职业性甲醇中毒时有报道,复合布生产是甲醇中毒的高危行业。分析其原因:(1)复合布生产过程中溶剂用量较大,稀释剂 XT-001 用量为 385 kg/d ,该稀释剂可挥发性化学组分分析显示,甲醇含量占 20.49%、乙酸甲酯占 51.41%;(2)作业场所通风差且工人长时间加班。本起中毒事故中,企业自述为了满足环保对于化学毒物有组织排放的要求,于 9 月 3 日完成了生产区域软帘围蔽,5 条生产线周围安装软帘后导致生产区域通风更差。

甲醇中毒的应急处置应注意:(1)及时开展应急健康检查,早期发现接害工人的急性健康损害,尤其是眼底、动脉血气分析、脑 CT 等异常,宜尽快采取解毒干预措施;(2)尽早开展现场调查采样,中毒检测可使用快速检测管,对中毒现场进行快速评估;(3)处置过程注意个体防护,甲醇属于低沸点化学毒物,易穿透滤毒盒;同时易经皮肤吸收,需做好皮肤防护。

本起中毒事故提示甲醇和乙酸甲酯共同作用可对作业者视力产生严重损害,用人单位、职业卫生监管部门和技术服务机构需特别警惕二者的叠加毒性,避免中毒事故的发生。

参考文献

- [1] Ogawa Y, Takatsuki R, Uema T, *et al.* Acute optic neuropathy induced by thinner sniffing: Inhalation of mixed organic solvent containing methyl alcohol and methyl acetate [J]. *Industrial Health*, 1988, 26 (4): 239-244.
- [2] Mizunuma K, Kawai T, Yasugi T, *et al.* In vitro hydrolysis of methyl acetate, a limitation in application of head-space gas-chromatography in biological monitoring of exposure [J]. *Toxicology Letters*, 1992, 62 (2-3): 247-253.
- [3] 李德鸿, 赵金垣, 李涛. 中华职业医学 [M]. 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 2019: 859.
- [4] Barceloux DG, Bond GR, Krenzelok EP, *et al.* American academy of clinical toxicology practice guidelines on the treatment of methanol poisoning [J]. *Journal of Toxicology Clinical Toxicology*, 2002, 40 (4): 415-446.
- [5] Zhu BT. Biochemical mechanism underlying the pathogenesis of diabetic retinopathy and other diabetic complications in humans: The methanol-formaldehyde-formic acid hypothesis [J]. *Acta Biochi Biophys Sin*, 2022, 54 (4): 415-451.

(收稿日期: 2021-12-30; 修回日期: 2022-08-13)