文章编号：2095-9982(2017)03-0245-05 **中图分类号：**R135.2 **文献标志码：**A

【论著 | 调查研究】

钨合金企业工人钨与钴职业接触评估

何卫红[1]，谭强[1]，曹贤文[1]，蔡练功[1]，张晗林[1]，付胜[1]，刘爱国[2]，孙康[2]，张雪艳[3]，王忠旭[3]，彭仁和[1]

摘要：

［目的］ 调查钨合金企业工人钨、钴内外暴露水平，分析其分布特征，为进一步研究钨及其合金致硬金属肺病的职业健康风险评估提供基础数据。

［方法］ 根据企业规模选择有代表性的4家钨合金生产企业，按随机抽样法选择直接接触钨及其合金且工龄≥1年的在职职工489人为观察组，325名无钨及其合金接触的职工作为对照组。对其工作场所进行职业卫生调查和钨、钴浓度检测，同期采集两组人群血样本，采用电感耦合等离子体质谱法测定样品中钨、钴含量。

［结果］ 工人工作场所钨暴露水平为<0.03~4.42 mg/m^3（中位数0.11 mg/m^3），钴暴露水平为<0.013~0.677 mg/m^3（中位数0.017 mg/m^3），其中湿磨、喷雾干燥、烧结、机加、成品检验包装工种钴暴露水平超标。观察组人群全血中钨检出率为12.5%（浓度<0.5~21.0 μg/L，中位数<0.5 μg/L）；血钴检出率为61.1%（浓度<0.5~15.7 μg/L，中位数0.7 μg/L），与对照组人群相比，差异均有统计学意义（$P<0.01$）。不同工种工人血钨、血钴水平差异有统计学意义（$P<0.01$）。工人全血中钨与空气中钨相关系数为0.106（$P<0.05$），全血中钴与空气中钴的相关系数为0.197（$P<0.01$）。

［结论］ 工人作业场所钨浓度未超标，钴浓度存在超标。工人全血中钨、钴含量分别与空气中钨、钴水平呈正相关关系。

关键词：钨；钨合金；钴；硬金属；职业暴露；生物监测

引用：何卫红，谭强，曹贤文，等. 钨合金企业工人钨与钴职业接触评估［J］. 环境与职业医学，2017，34（3）：245-249. **DOI**: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16492

Occupational exposure assessment of tungsten and cobalt in tungsten alloy manufacturing enterprises

HE Wei-hong[1], TAN Qiang[1], CAO Xian-wen[1], CAI Lian-gong[1], ZHANG Han-lin[1], FU Sheng[1], LIU Ai-guo[2], SUN Kang[2], ZHANG Xue-yan[3], WANG Zhong-xu[3], PENG Ren-he[1] (1.*Hunan Prevention and Treatment Center for Occupational Diseases, Changsha, Hunan* 410007, *China*; 2.*Zhuzhou Occupational Diseases Prevention and Treatment Center, Zhuzhou, Hunan* 412000, *China*; 3.*National Institute of Occupational Health and Poison Control, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing* 100050, *China*). *Address correspondence to PENG Ren-he, E-mail*: *prh1002@163.com* · *The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.*

Abstract:

［Objective］ To investigate the internal and external exposure levels of tungsten and cobalt in workers in tungsten alloy manufacturing enterprises, and analyze their distribution characteristics in order to provide data support for occupational health risk assessment of hard metal lung disease induced by tungsten alloy.

［Methods］ Four tungsten alloy manufacturing enterprises of different sizes were selected, in which 489 workers exposed to tungsten and its alloys for more than one year were enrolled as exposure group by random sampling, and 325 workers without exposure as control group. Occupational health conditions of workplaces were investigated and the levels of airborne tungsten and cobalt were detected. The whole blood samples of the workers were collected to determine the tungsten and cobalt levels by inductively coupled plasma mass spectrometry.

［Results］ The exposure ranges of tungsten and cobalt in workplace air were <0.03-4.42 mg/m^3 (median, 0.11 mg/m^3) and <0.013-

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[基金项目] 新增法定职业病防治关键技术研究项目（编号：20140021）

[作者简介] 何卫红（1980—），女，硕士生；研究方向：职业病危害评估；E-mail：heweihonghwh@126.com

[通信作者] 彭仁和，E-mail：prh1002@163.com

[作者单位] 1. 湖南省职业病防治院，湖南 长沙 410007；2. 株洲市劳动卫生职业病防治中心，湖南 株洲 412000；3. 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所，北京 100050

0.677 mg/m^3 (median, 0.017 mg/m^3), respectively. Wet-grinding, drying, sintering, machining, and product packaging workers had higher air cobalt exposure levels than corresponding national standard limits. In the exposed group, the positive blood tungsten rate was 12.5% (concentration, <0.5-21.0 μg/L; median, <0.5 μg/L), and the positive blood cobalt rate was 61.1% (concentration, <0.5-15.7 μg/L; median, 0.7 μg/L), which were both higher than those in the controls (P<0.01). There were significant differences in blood tungsten and cobalt levels between the workers with different types of job (P<0.01). Blood tungsten was positively correlated with airborne tungsten (r=0.106, P<0.05). Blood cobalt was also positively correlated with airborne cobalt (r=0.197, P<0.01).

［Conclusion］ The tungsten concentrations in workplace air meet the national health requirement, but the cobalt concentrations exceed the national standard limit. The tungsten and cobalt levels in blood are positively correlated with the airborne tungsten and cobalt levels respectively.

Keywords: tungsten; tungsten alloy; cobalt; hard metal; occupational exposure; biological monitoring

Citation: HE Wei-hong, TAN Qiang, CAO Xian-wen, et al. Occupational exposure assessment of tungsten and cobalt in tungsten alloy manufacturing enterprises [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(3): 245-249. **DOI**: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16492

硬金属是以碳化钨（≥80%）为主要成分，金属钴（5%~20%）作为粘结剂，并加入少量镍、钛等金属，经粉末冶金工艺制成的超硬合金[1]。我国是硬金属生产大国，产量约占世界硬金属生产总量的40%。由于具有很高的强度、硬度和耐热性，硬金属工具应用较广，可用于高速切削、钻孔、研磨以及抛光其它金属等[2]。长期接触硬金属粉尘可能导致硬金属肺病（hard metal lung disease，HMLD），主要表现为职业性哮喘、间质性肺疾病（巨细胞间质性肺炎、肺间质纤维化）[3-6]，目前有关HMLD的发病机制尚未完全清楚。国内外学者对硬金属的毒性开展了广泛的研究，一般认为硬金属粉尘较单独的碳化钨、钴的毒性强，碳化钨与钴具有协同作用[7]。

硬金属在工业中的广泛使用以及产生的职业危害已经引起研究人员的高度重视。但有关硬金属粉尘对工人健康影响相关的风险评估研究尚缺乏全面的认识和评价。因此，本课题对硬金属钨合金企业工人钨、钴的暴露情况进行初步调查，为钨及其合金所致HMLD的职业暴露和健康风险研究提供参考。

1　对象与方法

1.1　研究对象

于2015—2016年，根据企业规模选择有代表性的大、中、小共4家钨合金生产企业，其中大型企业1家、中型企业2家、小型企业1家。

大型企业：该企业始建于1980年，经营范围包括硬质合金、超硬材料及工具等，现有职工2 000多人。本次研究按生产工艺选取4个钨合金生产分厂，其中直接接触钨及其合金的工人为554人。钨合金生产的主要工序为：碳化钨粉生产；混合料（碳化钨、钴粉及其他辅料等）的混合、干燥、压制成型、烧结；钨合金件表面处理、机加、检验。生产原料以氧化钨粉、炭黑、钴粉为主，还含有少量镍、碳化钽、碳化铬等，主要产品包括碳化钨粉、钨合金制品。

中型企业：现有职工>300人，其中直接接触钨及其合金工人约180人。主要原料为碳化钨粉、钴粉，还含有少量镍、碳化钽、碳化铬等，主要产品为钨合金制品。生产主要工序为：混合料（碳化钨、钴粉及其他辅料等）的混合、干燥、压制成型、烧结；钨合金件表面处理、机加、检验。

小型企业：现有职工190人，其中直接接触钨合金粉尘工人89人。钨合金生产原料以碳化钨粉、炭黑、钴粉为主，还含有少量镍、碳化钽、碳化铬等，主要产品为钨合金制品。

各企业针对钨、钴主要存在的环节所采取的工程控制措施基本相同：设置部分通风除尘排毒设施；向相应作业岗位发放防尘口罩。

本研究按随机抽样法选择直接接触钨及其合金且工龄≥1年的在职职工为观察人群，共计489人，其中男性379人，女性110人，年龄为19~67岁，平均为（36.7±9.4）岁；工龄为1~37年，平均为（10.6±9.2）年。入选企业中不直接接触钨及其合金的其他作业人员和管理人员为内对照人群，非钨及其合金接触且不接触能够引起类似疾病的其他物质的人群为外对照人群，共计325人，其中男性251人，女性74人，年龄为18~58岁，平均为（37.0±9.5）岁；工龄为0~35年，平均为（9.4±8.9）年。

本次调查通过中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所伦理审查委员会的审查，调查对象均签署知情同意书。

1.2 方法

1.2.1 空气样本采集与检测 依据GBZ 159—2004《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》，在正常生产且所有职业病防护措施正常运转的情况下进行现场采样，采用短时间定点采样法，用微孔滤膜采集空气样品，在空气中有害物质不同浓度的时段分别进行采样，并记录每个时段劳动者的工作时间。采样流量为5 L/min，采样时间为15 min。

检测方法依据GBZ 160.23—2004《工作场所空气有毒物质测定钨及其化合物》、GBZ 160.8—2004《工作场所空气有毒物质测定钴及其化合物》进行。工人作业场所钨、钴接触水平以8 h时间加权平均浓度（TWA）表示。

1.2.2 问卷调查 对调查对象的一般情况进行问卷调查，包括年龄、性别、教育程度、健康状况、吸烟和饮食习惯等。

1.2.3 生物样本采集与检测 采用5 mL肝素钠抗凝采血管，抽取肘静脉血3 mL，4℃冷藏保存。临用前取出恢复至室温。血样振荡混匀后取0.25 mL，加入4.75 mL稀释液（含0.05% Trixton X-100和0.1%硝酸的混合溶液），样品经振荡充分混匀。采用电感耦合等离子体质谱仪（Thermo Scientific，美国）进行分析，选用钪、铑和铱为内标物进行校正，并采用碰撞池技术来消除铬的质谱干扰，定量测定各元素含量。血钨、血钴测定方法的检出限值均为0.5 μg/L。

1.2.4 质量控制 本次调查在采样容器使用、样品采集和样品检测等多方面进行质量控制。全血采集所用采血针、抗凝采血管等用品经本底检测，均低于方法检出限。样品检测过程中采用实验室制备的质量控制样品进行质量控制。全血钨、钴检测方法的加标回收率分别为101.3%~106.9%、92.0%~96.3%。

1.3 统计学分析

采用SPSS 20.0对数据进行统计分析。空气和全血中钨、钴水平均为偏态资料，采用中位数、四分位间距、范围描述含量分布。采用非参数检验进行分析，采用Mann-Whitney检验比较两组间的差异，采用Kruskal-Wallis检验进行多组间的多重比较，对有显著性差异者进行多组间两两比较。检出率的比较采用卡方检验。对钨、钴内外暴露水平进行Spearman秩相关分析。$P<0.05$为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 工人工作场所钨、钴的暴露水平

工人工作场所钨暴露水平为<0.03~4.42 mg/m³，均低于我国GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》中钨及其不溶性化合物（按W计）的5 mg/m³限值标准（表1）。非参数检验分析结果表明，不同工种工人工作场所的钨暴露水平间的差异有统计学意义（H=74.401，$P<0.01$）。两两比较结果显示，球磨、还原工种的暴露水平明显高于烧结、表面处理、机加、成品检验包装（$P<0.05$）。

工人工作场所钴暴露水平为<0.013~0.677 mg/m³，其中湿磨、喷雾干燥、烧结、机加和成品检验、包装等工种钴浓度超过我国规定的职业卫生限值要求（PC-TWA为0.05 mg/m³），湿磨工种的钴暴露水平最高（表1）。经非参数检验分析，不同工种工人工作场所的钴暴露

表1 工人工作场所钨、钴暴露水平

工种	钨（W）				钴（Co）			
	样本含量	中位数（mg/m³）	四分位间距（mg/m³）	范围（mg/m³）	样本含量	中位数（mg/m³）	四分位间距（mg/m³）	范围（mg/m³）
还原	15	0.52	0.21~0.74	0.07~1.15	—	—	—	—
过筛	5	0.67	0.28~2.68	0.09~3.00	—	—	—	—
碳化	6	0.12	0.03~0.12	0.03~0.31	—	—	—	—
球磨、配炭	12	1.59	0.31~2.30	0.20~4.42	—	—	—	—
粉包装	7	0.23	0.06~0.40	0.05~0.42	2	0.013	—	<0.013~0.019
理化检验	3	0.17	—	<0.03~0.22	—	—	—	—
湿磨	14	0.06	0.03~0.33	<0.03~0.95	6	0.132	<0.013~0.667	<0.013~0.677
喷雾干燥	8	0.20	0.11~0.25	0.09~0.61	8	0.089	0.064~0.099	0.045~0.101
压制	24	0.10	0.06~0.17	<0.03~3.58	10	0.018	0.016~0.021	<0.013~0.041
烧结	14	0.08	0.04~0.12	<0.03~0.15	6	0.028	0.017~0.103	0.017~0.103
表面处理	7	0.02	<0.03~0.03	<0.03~0.04	5	<0.013	<0.013	<0.013
机加（半加）	45	0.09	0.03~0.15	<0.03~1.67	23	<0.013	<0.013~0.025	<0.013~0.326
成品检验、包装	12	0.04	<0.03~0.07	<0.03~0.07	8	<0.013	<0.013~0.017	<0.013~0.062

［注］W代表钨及其化合物；Co代表钴及其化合物。

水平间的差异有统计学意义（H=26.517，P<0.01）。两两比较结果显示，喷雾干燥岗暴露水平与表面处理、机加、成品检验包装岗钴暴露水平间的差异有统计学差异（P<0.05），其他工种工人的钴暴露水平无差异（P>0.05）。

2.2　不同工种工人全血中钨含量

观察组与对照组人群全血中钨检出率分别为12.5%、2.8%，卡方检验显示两组间全血中钨检出率的差异有统计学意义（χ^2=23.397，P<0.01）。经Mann-Whitney检验，观察组人群血钨水平与对照组人群血钨水平差异有统计学意义（U=87 130.5，P<0.01）。不同工种工人全血中钨水平差异有统计学意义（H=87.286，P<0.01），两两比较结果表明，还原、机加工种工人全血中钨水平高于对照组（P<0.01），还原工种工人与球磨、湿磨、压制、烧结、表面处理工种工人全血中钨水平间的差异有统计学意义（P<0.05）。见表2。

2.3　不同工种工人全血中钴含量

观察组与对照组人群全血中钴检出率分别为61.1%、16.6%，卡方检验显示两组间全血中钴检出率的差异有统计学意义（χ^2=157.631，P<0.01）。经Mann-Whitney检验，观察组人群血钴水平与对照组人群血钴水平差异有统计学意义（U=118 976.5，P<0.01）。不同工种工人全血中钴水平差异有统计学意义（H=460.929，P<0.01），两两比较结果表明，湿磨、喷雾干燥、压制、机加工种与对照、还原、过筛、碳化、球磨、配炭、烧结、表面处理工种工人全血中钴水平差异有统计学意义（P<0.01）。见表2。

表2　不同工种工人全血中钨和钴含量

工种	样本含量	血钨			血钴		
		样本检出率（%）	中位数（μg/L）	范围（μg/L）	样本检出率（%）	中位数（μg/L）	范围（μg/L）
对照组	325	2.8	<0.5	<0.5~2.8	16.6	<0.5	<0.5~2.6
观察组	489	12.5	<0.5	<0.5~21.0	61.1	0.7	<0.5~15.7
还原	61	32.8	<0.5	<0.5~3.0*	6.6	<0.5	<0.5~1.2
过筛	6	33.3	<0.5	<0.5~0.9	0.0	<0.5	<0.5
配炭	8	0.0	<0.5	<0.5	12.5	<0.5	<0.5~1.5
碳化	20	10.0	<0.5	<0.5~0.9	5.0	<0.5	<0.5~1.5
球磨	27	7.4	<0.5	<0.5~3.5	11.1	<0.5	<0.5~0.8
粉包装	6	0.0	<0.5	<0.5	16.7	<0.5	<0.5~0.8
湿磨	39	10.3	<0.5	<0.5~1.4	71.8	1.5	<0.5~15.7*
喷雾干燥	47	10.6	<0.5	<0.5~21.0	83.0	1.7	<0.5~9.6*
压制	85	1.2	<0.5	<0.5~3.0	94.1	1.0	<0.5~5.7*
烧结	29	3.4	<0.5	<0.5~3.0	41.4	<0.5	<0.5~1.3
表面处理	16	0.0	<0.5	<0.5	18.8	<0.5	<0.5~2.4
机加	112	18.8	<0.5	<0.5~3.3*	91.1	1.2	<0.5~8.4*
成品检验、包装	28	10.7	<0.5	<0.5~1.3	85.7	0.7	0.5~1.6*
理化检验	5	0.0	<0.5	<0.5	20.0	<0.5	<0.5~0.5

［注］*：与对照组人员比较，P<0.01。

2.4　相关性分析

根据各工种工作场所钨暴露水平（中位数），将各工种划分为钨低暴露组（<0.2 mg/m^3）、钨中暴露组（0.2~1 mg/m^3）、钨高暴露组（>1 mg/m^3）。各暴露组之间钨水平的差异有统计学意义（H=14.670，P<0.01）。将全血中钨含量与各暴露组空气中钨水平进行Spearman秩相关分析，结果显示，空气中钨与全血中钨的相关系数为0.106（P<0.05），呈正相关关系。

根据各工种工作场所钴暴露水平（中位数），将各工种划分为钴低暴露组（<0.02 mg/m^3）、钴中暴露组（0.02~0.05 mg/m^3）、钴高暴露组（>0.05 mg/m^3）。各暴露组之间钴水平的差异有统计学意义（H=48.833，P<0.01）。将全血中钴含量与各暴露组空气中钴水平进行Spearman秩相关分析，结果显示，空气中钴与全血中钴的相关系数为0.197（P<0.01），呈正相关关系。

3　讨论

在硬金属生产和使用过程中，钨、钴的存在形式

主要有碳化钨粉尘、钨粉尘、钴粉尘、氧化钨粉尘等，工人可通过呼吸、皮肤等途径接触。

工作场所空气中硬金属粉尘的暴露情况主要通过测定空气中钨、钴的含量来确定。我国化学有害因素的职业接触限值规定，钨及其不溶性化合物（按W计）、钴及氧化物（按Co计）的时间加权平均容许浓度（PC-TWA）分别为5 mg/m^3、0.05 mg/m^3。本研究中工人工作场所钨暴露水平为<0.03~4.42 mg/m^3，均未超出职业接触限值；钴暴露水平为<0.013~0.677 mg/m^3，其中超出职业接触限值的为湿磨、喷雾干燥、烧结、机加、成品检验包装工种，其超标原因主要是上述工作场所未设置局部通风除尘设施或设置的通风除尘设施运行效果不佳。

迄今为止，国内外尚未建立钨的生物接触限值。本研究生物监测结果显示钨合金生产企业作业人员全血中钨检出率为12.5%，全血钨浓度为<0.5~21.0 μg/L，其中95%的工人全血钨低于1 μg/L。相关性分析结果表明全血中钨水平与空气中钨水平成正相关关系（r=0.106，P<0.05），与De Palma等[8]研究结果类似。

钴是动物的一种必需微量元素，是制造维生素B_{12}的必需金属。一般正常人体内钴总量约为1.1~1.5 mg，在非职业性接触钴的个体，血液中钴含量为0.5 μg/L，一般低于2 μg/L[9]，本研究对照组人群全血中钴水平与此一致。观察组全血中钴检出率为61.1%，全血钴浓度为<0.5~15.7 μg/L，与美国政府工业卫生学家协会（ACGIH，2008）推荐的生物接触限值（血钴为1 μg/L）[9]相比，本研究中超出该接触限值的钴接触人员约占36.0%。不同工种分析的结果显示，湿磨、喷雾干燥、压制、机加工种工人体内钴负荷水平较高，与空气中钴浓度的检测结果基本一致。这提示企业应进一步注意加强防护措施，在进行空气监测的同时，注意加强生物监测，加强防护，以降低工人钴的暴露水平。

全血生物样品中钨、钴与空气中钨、钴暴露水平的相关性分析，提示全血中钨、钴可能作为硬金属粉尘的生物接触指标，但仍需进一步的研究验证。

参考文献

[1] Okuno K，Kobayashi K，Kotani Y，et al. A case of hard metal lung disease resembling a hypersensitive pneumonia in radiological images［J］. Intern Med，2010，49（12）：1185-1189.

[2] Nemery B，Abraham J L. Hard metal lung disease：still hard to understand［J］. Am J Respir Crit Care Med，2007，176（1）：2-3.

[3] Naqvi A H，Hunt A，Burnett B R，et al. Pathologic spectrum and lung dust burden in giant cell interstitial pneumonia（hard metal disease/cobalt pneumonitis）：review of 100 cases［J］. Arch Environ Occup Health，2008，63（2）：51-70.

[4] Sakai M，Kato G，Fujioka T，et al. A case of hard metal lung disease in a man who worked as an iron grinder［J］. Nihon Kokyuki Gakkai Zasshi，2010，48（4）：282-287.

[5] Linna A，Oksa P，Groundstroem K，et al. Exposure to cobalt in the production of cobalt and cobalt compounds and its effect on the heart［J］. Occup Environ Med，2004，61（11）：877-885.

[6] Montero M Á，de Gracia J，Morell F. Hard metal interstitial lung disease［J］. Arch Bronconeumol，2010，46（9）：489-491.

[7] U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. Report on carcinogens background document for cobalt-tungsten carbide：powders and hard metals［EB/OL］.［2016-05-01］. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/2010/finalbds/hardmetalsbd20100408_508.pdf.

[8] De Palma G，Manini P，Sarnico M，et al. Biological monitoring of tungsten（and cobalt） in workers of a hard metal alloy industry［J］. Int Arch Occup Environ Health，2010，83（2）：173-181.

[9] ACGIH. TLVs® and BEIs®：threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices［R］. Cincinnati，USA：ACGIH，2008.

（**收稿日期**：2016-07-05；**录用日期**：2016-10-19）

（英文编辑：汪源；编辑：洪琪；校对：陈姣）