

5家硬质合金生产企业车间粉尘浓度的测定及评价

蔡练功¹, 何卫红¹, 曹贤文¹, 谭强¹, 聂云峰¹, 刘航凯², 孙康², 张雪艳³, 王忠旭³, 彭仁和¹

摘要:

[目的] 了解硬质合金生产行业硬质合金粉尘危害现状,为预防控制该行业职业病危害提供科学依据。

[方法] 选取株洲市5家硬质合金生产企业开展职业卫生学调查及危害因素检测,分析职业接触硬质合金粉尘在不同工艺流程及不同规模企业间的分布特征并进行职业危害风险评估。

[结果] 工人工作场所钨及其化合物职业接触水平为 $<0.015\sim6.46\text{ mg/m}^3$ (中位数 0.09 mg/m^3)。钴及其化合物职业接触水平为 $<0.007\sim0.677\text{ mg/m}^3$ (中位数 0.017 mg/m^3),其中配料及湿磨操作岗、喷雾干燥、烧结、机加、成品机加及成品包装岗钴及其化合物职业接触水平超标。不同工艺流程间作业人员职业接触血钨及其化合物及钴及其化合物水平差异有统计学意义($P<0.05$)。根据风险评估结果,配料及湿磨操作岗、喷雾干燥属于高风险作业。

[结论] 工人作业场所钨及其化合物及钴及其化合物存在一定程度超标。配料及湿磨操作岗、喷雾干燥、烧结,成品机加及成品包装岗为该行业职业病危害的关键控制岗位。

关键词: 硬质合金; 硬质合金粉尘; 碳化钨; 含钴碳化钨; 职业接触; 职业危害风险评估

引用: 蔡练功, 何卫红, 曹贤文, 等. 5家硬质合金生产企业车间粉尘浓度的测定及评价[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(3): 250-254.

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16493

Determination and assessment of dust concentrations in five hard alloy manufacturing enterprises

CAI Lian-gong¹, HE Wei-hong¹, CAO Xian-wen¹, TAN Qiang¹, NIE Yun-feng¹, LIU Hang-kai², SUN Kang², ZHANG Xue-yan³, WANG Zhong-xu³, PENG Ren-he¹ (1. Department of Occupational Health, Hunan Prevention and Treatment Center for Occupational Diseases, Changsha, Hunan 410007, China; 2. Department of Occupational Health, 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 provide a scientific basis for occupational disease control by analyzing the status and characteristics of occupational exposure to hard alloy dust.

[Methods] Five hard alloy manufacturing enterprises in Zhuzhou City were selected for occupational health investigation and hazard detection. We described the distributions of the hazards in different technological processes and enterprises of different sizes and assessed the relevant occupational health risks.

[Results] The ranges of air exposure level of tungsten and its alloys and cobalt and its alloys in selected workstations were $<0.015\sim6.46\text{ mg/m}^3$ (median, 0.09 mg/m^3) and $<0.007\sim0.677\text{ mg/m}^3$ (median, 0.017 mg/m^3), respectively. Batching and wet-grinding, drying, sintering, machining, and product packaging workers had air cobalt exposure levels higher than the national standard limit. There were significant differences in the air levels of tungsten and its alloys and cobalt and its alloys between the workers doing different types of work ($P<0.05$). Workers were subjected to high-risk task at batching and wet-grinding workstation or drying workstation according to the results of risk assessment.

·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] 蔡练功(1982—),男,硕士,主管医师;研究方向: 职业病危害评估; E-mail: liangong@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职业卫生科, 湖南 长沙 410007; 2. 株洲市劳动卫生职业病防治中心职业卫生综合科, 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

[Conclusion] The air levels of tungsten and its alloys and cobalt and its alloys in selected workplaces are above the national standard limit. Key control workstations are identified including batching and wet-grinding, drying, sintering, machining, and product packaging.

Keywords: hard alloy; hard alloy dust; tungsten carbide; tungsten carbide with cobalt metal; occupational exposure; occupational hazard risk assessment

Citation: CAI Lian-gong, HE Wei-hong, CAO Xian-wen, et al. Determination and assessment of dust concentrations in five hard alloy manufacturing enterprises[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(3): 250-254. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16493

硬质合金是以碳化钨为主要成分,金属钴作为黏结剂,并加入少量镍、钛等金属,经粉末冶金工艺制成的一类超硬合金^[1]。其具有较高的硬度和耐热性,可用于高速切削、钻孔、研磨以及抛光金属等^[2]。硬质合金的生产过程中,会产生碳化钨及含钴碳化钨等硬质合金的粉尘。作业人员长期接触硬质合金粉尘可能导致硬金属肺病(hard metal lung disease, HMLD),造成肺的不可逆性损伤。HMLD主要表现为职业性哮喘、巨细胞间质性肺炎(GIP)及肺间质纤维化(PIF)^[3-5]。我国是硬质合金生产大国,产量约占世界硬金属生产总量的40%。针对工作场所硬质合金粉尘浓度以及对作业人员健康的影响,20世纪90年代,我国学者开展了相关研究^[6-9]。随着工业技术的发展、新设备新工艺的使用,作业人员作业内容、方式以及车间内工作环境均在不断发生变化,但本世纪以来,关于工作场所硬质合金粉尘的危害现状报道甚少。近年来,硬质合金粉尘的职业危害逐渐引起国家相关部门重视。2013年,新颁布的《职业病分类和目录》将硬质合金粉尘引起的HMLD列入其中。2015年,新颁布的《职业病危害因素分类目录》亦将硬质合金粉尘作为一种独立的职业病危害因素列入其中。为了解硬质合金生产企业硬质合金粉尘危害的现状,同时为企业的职业卫生管理提供科学依据,开展此项调查。

1 对象与方法

1.1 对象

于2015—2016年间,选取株洲市有代表性的5家从事硬质合金生产的企业作为调查对象。其中,1家为大型企业(职工人数>2000人),2家为中型企业(300人<职工人数≤2000人),2家为小型企业(职工人数≤300人)。入选企业均采用目前国内硬质合金生产的典型工艺。

1.2 职业卫生调查

采用横断面调查的方法,针对工艺流程及硬质合

金粉尘的产生工序、各岗位作业内容、作业方式及作业人员硬质合金粉尘的接触时间、接触频度等开展职业卫生学调查。

1.3 样品采集及测定

依据GBZ 159—2004《工作场所空气中有毒物质监测的采样规范》,在正常生产且职业病防护措施正常开展的情况下进行现场采样。采用短时间定点采样法,采样流量为5 L/min,采样时间为15 min,用微孔滤膜采集空气样品。选择的测定点包括空气中有毒物质浓度最高、劳动者接触时间最长的作业点,并连续监测3 d。测定点尽可能靠近劳动者,但不影响劳动者的正常操作。收集器放置在劳动者的呼吸带,并避免生产过程中待测物质直接飞溅入收集器内。采样时间选择工作场所空气中有毒物质可能浓度不同的时段,并记录每个时段劳动者的工作时间。工作场所空气中碳化钨及含钴碳化钨等硬质合金粉尘的暴露水平主要通过测定空气中钨及其化合物(W)及钴及其化合物(Co)的含量来确定。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》及GBZ 160.8—2004《工作场所空气有毒物质测定 钴及其化合物》进行。作业人员W、Co职业接触以8 h时间加权平均浓度(TWA)表示。我国对硬质合金粉尘尚未制定相应的职业卫生接触限值。

1.4 统计学分析

对照GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学因素》分析调查对象职业接触硬质合金粉尘的浓度水平及其在不同岗位、不同工艺流程及不同企业类型间的分布情况。

使用SPSS 16.0对数据进行统计分析。空气中W、Co数据均为偏态资料,采用中位数、范围描述浓度分布。数据分析采用非参数检验,组间比较采用Kruskal-Wallis检验,两两比较采用Mann-Whitney U检验。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

1.5 风险评估

采用新加坡有害化学物质职业接触半定量风险评估方法,对调查对象进行硬质合金粉尘职业接触与健康风险评估^[10]。

新加坡有害化学物质职业接触半定量风险评估的具体操作原理是,首先依据各种化学物固有的毒性、刺激性、腐蚀性、致癌、致突变和致畸等特性将这种化学物可能造成的危害程度分成不同的等级,确定危害级别(*HR*);再依据接触浓度及接触时间等计算接触水平并与容许接触水平限值比较,将其比值大小划分为不同的接触级别(*ER*);计算:风险水平(*Risk*)= $\sqrt{(HR \times ER)}$,根据风险水平划分风险等级,具体标准参见文献[10]。

硬质合金粉尘毒性较单独的碳化钨、钴的毒性强,碳化钨对钴具有协同作用^[11]。在评定硬质合金粉尘危害水平时,针对碳化钨及含钴碳化钨分别进行。

在评定接触水平时,结合岗位每次接触的平均接触时间、接触频度及工作场所浓度来计算接触水平,针对碳化钨粉尘及含钴碳化钨粉尘分别进行接触水平分级。

2 结果

2.1 职业卫生调查

硬质合金由难熔金属碳化钨和胶结金属钴,用粉末冶金工艺进行生产。主要工艺流程包括:氧化钨粉还原及碳化生成碳化钨(碳化钨生产),碳化钨与钴粉

及其他辅料的配制混合(碳化钨混合料生产),压制成型及烧结(硬质合金型材生产),表面处理及机加(硬质合金产品生产)。其工作场所使用的物料为碳化钨或含钴碳化钨,存在形式以粉尘类为主,作业人员可通过呼吸道、皮肤等途径接触。生产方式为机械生产为主,手工作业为辅。针对钨、钴主要存在的环节所采取的职业病防治措施基本相同,如在碳化装卸料、球磨、湿磨配料、压制、表面处理环节设置有局部通风设施;在碳化钨包装及混合料包装环节设置有全面通风设施;在喷雾干燥及烧结环节采取密闭措施;相应作业岗位发放有防尘口罩。

2.2 各岗位 W、Co 的 TWA

本次针对5家企业存在硬质合金粉尘的工作场所进行定点检测。现场检测期间,工作场所温度范围为22.4~28.2℃,气压范围为100.8~101.4 kPa。本次共检测W浓度391个,计算职业接触TWA 161个;定点检测Co浓度140个,计算职业接触TWA 68个。由表1可见,本次检测职业接触W浓度超标1个,为碳化装卸料岗位(TWA范围:1.26~6.46 mg/m³),其余职业接触浓度均符合国家职业卫生标准限值要求;职业接触Co浓度超标17个,包括5个岗位,分别为配料及湿磨操作岗(TWA范围:0.007~0.677 mg/m³),烧结岗(TWA范围:0.017~0.103 mg/m³),喷雾干燥岗(TWA范围:0.045~0.101 mg/m³),成品机加岗(TWA范围:0.007~0.326 mg/m³),成品包装岗(TWA范围:0.007~0.062 mg/m³)。

表1 各岗位职业接触钨及其化合物、钴及其化合物的TWA(mg/m³)

工艺	岗位名称	钨及其化合物				钴及其化合物			
		检测数	超标数	中位数	浓度范围	检测数	超标数	中位数	浓度范围
碳化钨生产	碳化装卸料	4	1	2.96	1.26~6.46	—	—	—	—
	球磨、理化检验、碳化、碳化钨包装	26	0	0.23	0.015~4.42	—	—	—	—
碳化钨混合料生产	配料及湿磨操作岗	16	0	0.08	0.015~0.95	8	6	0.116	0.007~0.677
	喷雾干燥	6	0	0.23	0.15~0.61	6	5	0.084	0.045~0.101
	混合料包装	2	0	0.16	0.06~0.26	2	0	0.013	0.007~0.019
硬质合金型材生产	烧结	12	0	0.08	0.015~0.15	6	2	0.028	0.017~0.103
	压制、喷涂、装舟、型材检验、型材机加	36	0	0.10	0.015~3.58	12	0	0.018	0.007~0.041
硬质合金产品生产	成品机加	42	0	0.06	0.015~1.14	23	3	0.007	0.007~0.326
	成品包装	7	0	0.03	0.015~0.07	5	1	0.007	0.007~0.062
	表面处理、成品检验	10	0	0.015	0.015~0.07	6	0	0.007	0.007~0.017

[注]根据GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学因素》,时间加权平均容许浓度(PC-TWA): W为5mg/m³, Co为0.05mg/m³。

2.3 不同工艺流程间岗位TWA比较

由表2可见,不同工艺流程间职业接触W的TWA差异有统计学意义($\chi^2=41.7$, $P<0.05$)。两两比较显

示:除碳化钨混合料生产与硬质合金型材生产两组间外,其余各组间差异均有统计学意义。不同工艺流程间职业接触W的TWA水平:碳化钨生产>碳化钨混

合料生产及硬质合金型材生产>硬质合金产品生产。

不同工艺流程间职业接触Co的TWA差异有统计学意义($\chi^2=16.6$, $P<0.05$)。两两比较显示: 各组间差异均有统计学意义。不同工艺流程间职业接触Co的TWA水平: 碳化钨混合料生产>硬质合金型材生产>硬质合金产品生产。

表2 不同工艺流程间岗位TWA比较

因素	工艺流程	中位数	四分位间距	χ^2	P
钨及其化合物	碳化钨生产	0.26	0.15~1.92	41.7	<0.05
	碳化钨混合料生产	0.14	0.06~0.26		
	硬质合金型材生产	0.10	0.06~0.16		
	硬质合金产品生产	0.05	0.02~0.11		
钴及其化合物	碳化钨混合料生产	0.089	0.026~0.124	16.6	<0.05
	硬质合金型材生产	0.018	0.015~0.028		
	硬质合金产品生产	0.007	0.007~0.018		

2.4 风险评估结果

2.4.1 危害等级评定 根据国际癌症研究机构(IARC)制定的化学品致癌性分类清单^[12], 含钴碳化钨属2A, 为可能人类致癌物, 将其危害等级划为4。根据Wiley Online Library提供的在线学术资源^[13], 碳化钨粉尘小鼠经口LD₅₀>2 000 mg/kg, 经皮LD₅₀>2 000 mg/kg, 经呼吸道吸入(4 h)LC₅₀为5 300 mg/m³, 将其危害等级划为2。

2.4.2 接触水平评定 碳化钨及含钴碳化钨硬质合金粉尘接触水平评定情况见表3。

表3 接触水平评定

工艺流程	岗位	W接触水平 (mg/m ³)	Co接触水平 (mg/m ³)	有无相似作用	TWA/ PC-TWA	接触 分级
碳化钨生产	碳化装卸料	2.96	—	—	0.6	3
	球磨	1.26	—	—	0.2	2
	理化检验	0.17	—	—	<0.1	1
	碳化	0.12	—	—	<0.1	1
	碳化钨包装	0.23	—	—	<0.1	1
碳化钨混合料生产	配料及湿磨	0.08	0.116	有	2.3	5
	喷雾干燥	0.23	0.084	有	1.7	4
	混合料包装	0.16	0.013	有	0.3	2
硬质合金型材生产	压制	0.10	0.018	有	0.4	2
	喷涂	0.04	0.007	有	0.1	2
	烧结	0.08	0.028	有	0.6	3
硬质合金产品生产	表面处理	0.02	0.007	有	0.1	2
	成品机加	0.06	0.007	有	0.2	2
	成品检验	0.04	0.017	有	0.3	2
	成品包装	0.03	0.007	有	0.1	2

2.4.3 风险评估 高风险作业为碳化钨混合料生产工艺中的配料及湿磨操作岗、喷雾干燥岗; 中等风险为

硬质合金型材生产工艺中的压制岗、喷涂岗和烧结岗, 硬质合金产品生产工艺中的表面处理岗、成品机加岗、成品检验岗及成品包装岗, 碳化钨生产工艺中的碳化装卸料岗; 其余为低风险或可忽略风险。见表4。

表4 风险评估结果

工艺流程	岗位	接触种类	危害 分级	接触 分级	风险 水平	风险等级
碳化钨生产	碳化装卸料	碳化钨	2	3	3	中等风险
	球磨	碳化钨	2	2	2	低风险
	理化检验	碳化钨	2	1	1	可忽略风险
	碳化	碳化钨	2	1	1	可忽略风险
碳化钨混合料生产	碳化钨包装	碳化钨	2	1	2	可忽略风险
	配料及湿磨	含钴碳化钨	4	5	4	高风险
	喷雾干燥	含钴碳化钨	4	4	4	高风险
	混合料包装	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险
硬质合金型材生产	压制	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险
	喷涂	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险
	烧结	含钴碳化钨	4	3	3	中等风险
硬质合金产品生产	表面处理	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险
	成品机加	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险
	成品检验	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险
	成品包装	含钴碳化钨	4	2	3	中等风险

3 讨论

从本次检测结果来看, 职业接触W浓度基本控制在国家职业接触限值以下; 职业接触Co浓度在配料及湿磨操作岗、喷雾干燥、烧结, 成品机加及成品包装岗中出现不同程度超标。超标原因主要是上述岗位作业时存在针对物料配比、装、筛、卸、清理及加工的过程, 易产生粉尘类物料的逸散。企业针对上述工作场所已设置局部通风除尘设施, 但合理性及有效性欠佳。

作业人员接触W的平均水平(粉料制备相关岗0.22 mg/m³, 压制岗0.10 mg/m³, 烧结岗0.08 mg/m³)及Co的平均水平(粉料制备相关岗0.089 mg/m³, 压制岗0.018 mg/m³, 烧结岗0.028 mg/m³), 较邹世渠等^[6]报道的接触水平(粉料制备相关岗13.4 mg/m³, 压制岗3.3 mg/m³, 烧结岗4.1 mg/m³)低, 提示近年来随着该行业工艺技术的改进及职业卫生管理工作的加强, 工作场所作业环境逐步得到改善。硬质合金生产过程中, 粉类物料主要存在于碳化钨生产及碳化钨混合料生产工艺部分。本次检测结果也显示在硬质合金生产的4个主要生产流程中, 职业接触W及Co的浓度水平呈现以碳化钨生产及碳化钨混合料生产最高, 硬质合金型材生产其次, 硬质合金产品生产最低的现象。企业在今后的职业病防治工作中, 应对产生硬质合金粉尘

的主要工艺流程及主要接触岗位加强控制,控制方向应以抑尘为主。

根据风险评估结果,配料及湿磨操作岗、喷雾干燥岗属于高风险作业。企业应结合自身生产特点,针对上述岗位采取合理有效的风险控制措施,包括:优先进行有效的工程控制,降低工作场所硬质合金粉尘浓度;开展硬质合金粉尘浓度的监测;加强防尘口罩佩戴的监督;开展职业卫生培训,督促接触人员养成良好的生活和工作习惯,注意个人清洁卫生,禁止在工作场所进食,及时清扫和整理各自工作场所等。

对于其他风险评估结果为中等风险及低风险的作业,考虑到风险仍有可能会随时间等情况变化,从保护劳动者职业健康的角度,企业应根据风险优先处理权,在维持目前职业病危害防护措施的基础上,从健康监护、组织管理等方面不断完善并加强风险控制。

HMLD发病机制尚未阐明,但硬质合金粉尘中Co是导致HMLD的关键病因这一观点已基本形成共识^[14]。Kusaka等^[15]研究指出硬金属肺病的发病可能与个体易感性密切相关,即使接触Co浓度低于标准限值也可能发病。故对于工作场所Co的控制应引起企业足够重视。Nakamura等^[16]指出,早期发现对钴过敏的作业工人脱离暴露环境可以控制疾病的进一步发展,企业针对工作场所采取上述控制措施的同时也可针对作业人员采取钴的斑贴试验,以对硬金属肺病的发生发展进行早期预防。

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 JL. Hard metal lung disease: still hard to understand[J]. Am J Respir Crit Care Med, 2007, 176(1): 2-3.
- [3] Naqvi AH, Hunt A, Burnett BR, 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] 邹世渠, 邹彤彤, 马伏生, 等. 硬质合金粉尘致肺纤维化作用的流行病学调查[J]. 中华预防医学杂志, 1995, 29(2): 70-72.
- [7] 张孟桃, 刘容兆, 王小芳, 等. 硬质合金材料粉尘对作业工人健康影响的调查[J]. 职业卫生与病伤, 1990, 5(3): 61-63.
- [8] 张天园, 黎小萍, 杨双才, 等. 作业场所钨尘浓度对工人健康的影响[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1996, 14(2): 79-81.
- [9] 马伏生, 邹世渠. 硬质合金粉尘对工人小气道通气功能的影响[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1995, 13(2): 97-98.
- [10] Ministry of Manpower of Occupational Health Department in Singapore. Guidelines on risk assessment for occupational exposure to harmful chemicals[S]. Singapore: Safe and Healthy Workplace, 2005.
- [11] 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]. [2016-10-17]. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/2010/finalbds/hardmetalsbd20100408_508.pdf.
- [12] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[EB/OL]. [2016-10-17]. http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php.
- [13] Tungsten and its compounds(with the exception of fibres and hard metals) [M]//Greim H. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012: 246-263. DOI: 10.1002/3527600418.mb744033e0023.
- [14] Lison D, Lauwerys R, Demedts M, et al. Experimental research into the pathogenesis of cobalt/hard metal lung disease[J]. Eur Respir J, 1996, 9(5): 1024-1028.
- [15] Kusaka Y, Iki M, Kumagai S, et al. Epidemiological study of hard metal asthma[J]. Occup Environ Med, 1996, 53(3): 188-193.
- [16] Nakamura Y, Nishizaka Y, Ariyasu R, et al. Hard metal lung disease diagnosed on a transbronchial lung biopsy following recurrent contact dermatitis[J]. Intern Med, 2014, 53(2): 139-143.

(收稿日期: 2016-07-05; 录用日期: 2017-01-20)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 陶黎纳)