

3 讨论

2017年泰州市职业健康检查和职业病诊断结果显示,需要严密关注的重点职业病危害因素为电焊烟尘、矽尘和噪声等。存在重点职业病危害因素的企业为1 082家,788家(72.8%)进行职业健康检查,低于《国家职业病防治规划行动方案》要求的检查率(90%)^[1]。导致企业职业健康监护开展率较低的影响因素应与中小企业部分负责人及工人职业病防治意识不强、职业卫生监督存在盲区、职业病防治宣传教育工作力度不够有关。

本次调查发现职业健康监护疑似职业病和职业禁忌证检出率均为0.1%,低于北京市大兴区和常州市新北区、高于鹤壁市的检出率^[2-4]。其原因可能为(1)随着职业健康监护工作市场化,部分机构为了追求利益最大化或业务能力欠缺,导致未能识别疑似职业病和职业禁忌证;(2)职业健康监护监管部门对健康监护工作监管有待加强,对疑似职业病和职业禁忌证迟报、瞒报和漏报责任的追究缺乏力度^[5];(3)企业未及时通知需要复查的劳动者,导致体检机构对劳动者是否为疑似职业病或职业禁忌证无法定论,以致异常检出率偏低^[6]。

为更好地开展职业病防治工作,保护劳动者的合法权益,针对存在的问题提出以下建议:(1)职业卫生监督监管部门进一步加强针对中小型企业职业

卫生监督力度,增强企业负责人职业病防治意识,加强职业病防治法律法规的宣传和教育,提高从业人员自我保护意识,提升职业健康监护和职业病危害因素检查率。(2)进一步规范职业健康检查机构的从业行为,督促机构更加严格地按照《职业病防治法》及有关健康监护规范开展工作。(3)加强职业健康检查机构的业务培训,提升机构业务能力,提高职业健康检查工作质量,增强健康监护信息网络直报工作,对职业健康检查机构不报、瞒报和漏报职业健康检查信息的行为,按照法律法规进行处罚。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国务院. 国家职业病防治规划(2016—2020年)[Z]. 北京: 中华人民共和国国务院, 2016.
- [2] 周燕, 吕建华, 潘小川, 等. 北京市大兴区职业病危害因素监测与职业健康检查10年回顾分析[J]. 职业与健康, 2013, 29(14): 1685-1688.
- [3] 祝志军, 陈宇炼. 常州市新北区职业卫生现状调查[J]. 江苏预防医学, 2015, 26(4): 46-48.
- [4] 王焕真, 肖培义. 2016年鹤壁市重点职业病监测与职业健康风险评估分析[J]. 现代预防医学, 2018, 45(5): 798-801.
- [5] 吴伟刚, 简天理, 罗琼. 职业健康检查和职业病诊断存在的问题和对策[J]. 中国工业医学杂志, 2014, 27(2): 154-155.
- [6] 李环, 袁德峰, 张晓娇, 等. 某市重点职业病监测现状分析[J]. 中国卫生工程学, 2017, 16(3): 294-297.

(收稿日期: 2019-01-14; 修回日期: 2019-07-10)

甲基异戊基甲酮生产企业及接触工人职业状况调查

Survey on occupational exposure situation in workers of methyl isoamyl ketone production enterprise

王磊^{1,2}, 张令硕^{1,2}, 孙亚昕², 吴静², 程虎², 张放², 邵华²

(1. 济南大学/山东省医学科学院医学与生命科学学院, 山东 济南 250062; 2. 山东省医学科学院/山东省职业卫生与职业病防治研究院)

摘要:按照《职业卫生标准制定指南 第1部分: 工作场所化学物质职业接触限值》(GBZ/T 210.1—2008)的有关要求, 收集、整理和分析与甲基异戊基甲酮(MIAK)相关的职业接触限值资料。选定2家生产和使用MIAK企业并将企业内接触MIAK和非接触MIAK的工人作为研究对象, 进行职业卫生与流行病学调查。收集MIAK使用信息、工人基本情况、职业史和职业健康体检情况, 采用定点和个体采样的方法对工作场所进行检测, 采用Fisher确切概率法对现场职业卫生、流

行病学调查结果和职业健康检查结果进行统计学分析。建议我国工作场所空气中MIAK的时间加权平均容许浓度(8h)职业接触限值制定为93 mg/m³, 短时间接触容许浓度(15 min)职业接触限值制定为234 mg/m³。

关键词: 甲基异戊基甲酮(MIAK); 工作场所; 空气; 接触限值

中图分类号: R135 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2020)01-0063-04

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2020.01.022

作者简介: 王磊(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事劳动卫生与环境卫生学研究。

通信作者: 邵华, 研究员, 博士研究生导师, E-mail: chinashao-hua5888@163.com

甲基异戊基甲酮(methyl isoamyl ketone, MIAK)

是一种无色、透明、容易挥发、微溶于水且自身散发令人愉快的果香气味的液体。MIAK 用途十分广泛,是重要的工业溶剂、助溶剂、工业原料和某些化学产品的中间体,在汽车、轮船制造、油漆、清漆、高固相涂料、橡胶抗氧化剂以及某些有机化工行业应用广泛。由于 MIAK 的生产工艺较为复杂,目前国内的 MIAK 多是由国外采购作为生产原料使用^[1]。由于 MIAK 的挥发性较强,工作场所空气中的 MIAK 易通过皮肤、眼睛、呼吸道等接触途径进入人体,吸入高浓度 MIAK 易导致人体肾脏、肝脏等靶器官损伤。

根据国际及国内市场对 MIAK 及相关产品的需求和产量,我国从事 MIAK 相关产业的人数呈逐年增加的趋势,制定 MIAK 的职业接触限值,完善相关的职业卫生标准体系,可为与 MIAK 有关职业病的预防、诊断、治疗、康复提供相应的技术支撑,进而达到保护接触 MIAK 工人身体健康、预防相关职业病的目的。本次研究通过收集 MIAK 的相关文献、选定具有代表性的企业进行职业卫生现场调查、职业卫生现场检测,获得了 MIAK 的理化特性、毒理学、职业卫生与职业流行病学、职业接触人群接触水平及职业健康体检状况资料、职业健康防护措施等。根据《职业卫生标准制定指南 第 1 部分:工作场所化学物质职业接触限值》(GBZ/T 210.1—2008),参考国外建立的工作场所空气中 MIAK 的职业接触限值^[2,3],对我国工作场所空气中 MIAK 的职业接触限值提出建议。

1 资料与方法

1.1 资料来源 外文资料主要来自于美国政府工业卫生专家协会 (ACGIH)、美国职业安全与健康管理局、美国职业安全与卫生研究所、美国国家环境保护局、美国国家疾病预防控制中心和人类代谢组学数据库等有关机构发布的相关数据;中文资料主要来自于中国知网和万方等数据库收录的期刊文献、某些权威杂志和化学专业数据库收录的有关 MIAK 的信息以及企业提供的相关资料等。

1.2 对象 选择近 3 年来一直正常运营、生产工艺具有代表性的 MIAK 销售企业山东某化学工业有限公司(简称“化学公司”)、MIAK 使用企业山东某助剂股份有限公司(简称“助剂公司”)进行职业卫生与流行病学调查和现场采样。化学公司均为室内作业,工作场所均安装机械通风装置,工人在工作过程中接触到 MIAK 的岗位有仓库保管员、试剂分装工和试剂包装工;工人工作中佩戴防毒口罩、橡胶手套等防护用品。助剂公司除储藏罐和反应装置外,其余均

为室内作业。选择本研究开始前 3 年未患有自身免疫性疾病、血液系统疾病和其他慢性疾病的健康工人作为研究对象,以接触 MIAK 的工人作为接触组,以企业办公室管理人员和后勤人员等不接触 MIAK 的工人作为对照组。

1.3 职业卫生检测 鉴于我国尚未制定有关工作场所空气中 MIAK 的标准测定方法,本次研究采用课题组前期研究和优化的气相色谱法并按照国家有关标准对工作场所空气中存在的 MIAK 进行测定。选用活性炭(溶剂解吸型)作为介质进行现场采样,以二硫化碳进行解吸,通过气相色谱仪(配火焰离子化检测器)进行分析^[4]。依据《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ159—2004)有关要求,对现场选定的工作区域和工人进行 15 min 流量 100 ml/min 短时间定点采样、8 h 流量 50 ml/min 长时间采样。每个工作区域采集 3 个样品,现场采集样品时尽量将采样器佩戴于工人靠近呼吸带的位置。每个工作岗位所在的工作区域采集 6 个样品,采样器尽量放置在靠近工人工作时呼吸带的位置。采样后密封保存,尽快送实验室分析测定。气相色谱分析条件:6890 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司,配火焰离子化检测器),Agilent HP-5 FFAP 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)^[5-10],初始柱温 70℃,汽化室温度 200℃,检测室温度 200℃,分流比 50:1,载气(氮气)流量 30 ml/min,氢气 30 ml/min,空气 300 ml/min,自动进样,进样量 1 μl,运行时间 10 min。在此测定条件下,解吸剂、工作场所环境中共同存在的干扰物均能与 MIAK 进行良好的分离。

1.4 问卷调查 采用课题组自行研究设计的《企业职业卫生学调查表》《工作场所工人职业健康状况调查表》对接触组 and 对照组进行现场问卷调查。主要内容为企业基本情况和工人基本情况、职业史、既往史、用药史、自觉不适症状等。

1.5 健康体检 按照《职业健康监护技术规范》(GBZ188—2014)的要求对研究对象进行职业健康检查。检查项目主要包括内科、一般项目、皮肤和五官常规检查、血和尿常规检查、血清 ALT、心电图。

1.6 统计分析 采用 EpiDate 3.1 软件和 SPSS 22.0 统计学软件对数据资料进行整理、分析。选用 Fisher 确切概率法进行现场调查问卷结果和职业健康体检结果统计分析,检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 职业卫生调查 化学公司主要从国外购置

MIAK 储藏在特定的仓库, 根据国内客户需求进行分装、重新包装销售。工人在工作过程中存在未佩戴防毒口罩、手套等现象, 在仓库、分装和包装过程中均有机会接触到 MIAK。助剂公司以 MIAK、4-氨基二苯胺和氢气为生产原料, 在一定温度、催化剂和压力下生成 *N*-1,4-二甲基戊基-*N*-苯基对苯二胺 (7PPD), 部分出售, 部分继续作为原材料使用; 除橡胶防老剂生产车间和化验室外均为室外作业, 均采用自然通风, 未安装机械排风装置; 接触 MIAK 的工作岗位有反应装置取样口、上料区、防老剂生产车间巡检岗位、储藏罐和化验室分析岗位; 工人工作时佩戴有防毒面具、手套和工作服等个人防护用品。现场采样过程中对两家企业的仓库、分装车间、包装车间、MIAK 上料区、储藏罐、生产车间计量泵、生产车间压缩机、反应装置取样口、质量控制室、化验室等工作岗位和办公休息区作业人员就接触 MIAK 的情况进行了现场检测。MIAK 接触组 64 人, 其中男性 55 人、女性 9 人, 平均年龄 (41 ± 17) 岁, 工龄 3~26 年; 对照组 49 人, 其中男性 45 人、女性 4 人, 平均年龄 (43 ± 12) 岁, 工龄 3~14 年。

2.2 现场检测 化学公司仓库 MIAK 短时间接触浓度 $0.4 \sim 1.0 \text{ mg/m}^3$, 工人接触 MIAK 的时间加权平均浓度 $0 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$; 试剂分装岗位短时间接触浓度 $3.3 \sim 6.4 \text{ mg/m}^3$, 工人接触 MIAK 时间加权平均浓度 $0.9 \sim 1.7 \text{ mg/m}^3$; 包装岗位短时间接触浓度 $0 \sim 0.17 \text{ mg/m}^3$, 工人接触 MIAK 时间加权平均浓度 $0 \sim 0.09 \text{ mg/m}^3$ 。助剂公司橡胶防老剂生产车间内 MIAK 短时间接触浓度 $9.65 \sim 63.2 \text{ mg/m}^3$, 工人接触 MIAK 的时间加权平均浓度 $30.7 \sim 35.4 \text{ mg/m}^3$; 化验室分析 MIAK 及其相关产物时, 短时间接触浓度 $2.6 \sim 4.8 \text{ mg/m}^3$, 分析人员接触 MIAK 的时间加权平均浓度 $0.08 \sim 0.13 \text{ mg/m}^3$; 上料区短时间接触浓度 $59.8 \sim 63.2 \text{ mg/m}^3$, 长时间加权浓度 $31.2 \sim 35.9 \text{ mg/m}^3$; 储藏罐、反应装置取样口正常状态下未检出 MIAK, 工人进行取样和存放原料时 MIAK 的短时间接触浓度为 $32.2 \sim 54.6 \text{ mg/m}^3$ 。两家企业质量控制室、办公休息区和其他不接触 MIAK 的工作区域空气样品中 MIAK 的浓度均低于最低检出浓度。

2.3 现场问卷调查 采用 EpiDate 3.1 软件对问卷中接触组和对照组的自觉不适症状进行整理分析, 结果显示接触组中无不适症状者 60 人 (93.7%)、有不适症状者 4 人 (6.3%), 不适症状表现为不同程度的皮肤红肿、嗜睡、眼睛干涩等; 对照组均无不适症状。采用 Fisher 确切概率法比较两组不适症状发生的差异

具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

2.4 职业健康检查 采用 Fisher 确切概率法对两组职业健康检查结果进行统计学分析, 结果显示两组内科、一般项目、皮肤和五官常规检查、血和尿常规检查、血清 ALT、心电图等差异均无统计学意义 ($P > 0.05$)。

3 讨论

MIAK 是一种急性毒性相对较低的脂肪族酮类化合物。Bingham 等^[11]分别采用灌胃染毒的方式对兔、豚鼠、大鼠、小鼠进行了有关 MIAK 的急性毒性实验, 其中得到大鼠的经口半数致死剂量 (LD_{50}) 为 $3\ 870 \text{ mg/kg}$ 、 $3\ 200 \text{ mg/kg}$ 和 $2\ 542 \text{ mg/kg}$; 小鼠的经口 LD_{50} 为 $3\ 200 \sim 6\ 400 \text{ mg/kg}$; 大鼠的腹腔注射 LD_{50} 为 $400 \sim 800 \text{ mg/kg}$; 小鼠的腹腔注射 LD_{50} 为 800 mg/kg 。大量毒理学有关资料表明, MIAK 易对动物肝脏和肾脏等器官产生不利影响, 肺部吸入一定量的 MIAK 可发生化学性肺炎。人体长期反复接触 MIAK 时易产生眼睛、皮肤、黏膜刺激以及恶心、呕吐、头痛、眩晕、动作不协调、CNS 抑郁和心肺衰竭等不良反应, 严重者可对肝脏、肾脏、心脏、神经系统、呼吸系统以及消化系统产生毒性^[12,13]。

目前, 国外多数国家已建立有关 MIAK 工作场所空气中的职业接触限值, 如 ACGIH 将工作场所空气中 MIAK 的时间加权平均容许浓度 (8 h) 和短时间接触容许浓度分别规定为 93 mg/m^3 和 234 mg/m^3 , 英国、新加坡等也均沿用该标准, 自此标准实施以来未见国外有发生 MIAK 职业健康危害的报道。本次研究检测结果显示, 化学公司试剂分装岗位短时间接触浓度、时间加权平均浓度相比其他岗位要高, 分别为 $3.3 \sim 6.4 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.9 \sim 1.7 \text{ mg/m}^3$; 各生产车间均配备有机通风装置, 通风状况良好。助剂公司橡胶防老剂生产车间内的计量泵和压缩机岗位 MIAK 的浓度较高, 为 $40.8 \sim 48.5 \text{ mg/m}^3$, 原因可能是装置存在跑、冒、滴、露的现象以及车间内未能设置机械通风设施。反应装置取样口和储藏罐在取样和原料放入储藏罐时空气中 MIAK 浓度较高, 为 $32.2 \sim 54.6 \text{ mg/m}^3$; 化验室分析 MIAK 及其相关产物时空气中 MIAK 浓度为 $2.6 \sim 4.8 \text{ mg/m}^3$, 原因为化验室未能安装机械排风装置且实验时门窗紧闭, 仅依靠小型排风扇进行空气流动。企业若能改善生产装置、完善工作场所通风排毒设施和加强职业健康监护监督管理力度, 则可将工人接触 MIAK 的接触水平降低在 93 mg/m^3 以下, 工作场所空气中 MIAK 的浓度降低在 234 mg/m^3 以

下。目前,依据国内现有的生产工艺、防护措施以及相应的职业卫生管理水平,将我国工作场所空气中 MIAK 的时间加权平均容许浓度 (8 h) 和短时间接触容许浓度 (15 min) 分别设置为 93 mg/m³ 和 234 mg/m³, 不会给生产企业带来任何经济上的负担,也可有效地保护接触工人的身体健康。

今后,仍需对使用 MIAK 的企业进行现场职业卫生与流行病学调查,以检验本次研究建立的职业接触限值的可靠性和科学性。

参考文献

[1] Gooch JW. Methyl isoamyl ketone [M]. New York: Springer 2011: 459.
 [2] Levin JO, Carleborg L. Evaluation of solid sorbents for sampling ketones in work-room air [J]. Ann Occup Hyg, 1987, 31 (1): 31-38.
 [3] Tadeusz G. Passive sampling [J]. Trends in analytical chemistry, 2002, 21 (4): 276-281.
 [4] Bahrami AR, Golbabai F, Mahjub H, et al. Determination of exposure to respirable quartz in the stone crushing units at Azendarian-West of Iran [J]. Industrial Health, 2008, 46 (4): 404-408.
 [5] 林凯, 陈卫, 刘桂华, 等. 工作场所空气中二异丁基甲酮直接进样气相色谱测定方法的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18

(7): 1339-1340.
 [6] 倪松华, 符展明, 任建华, 等. 气相色谱法测定空气中的甲基异丁酮 [J]. 中国卫生检验杂志, 1995, 5 (6): 382-383.
 [7] 项应龙, 胡清启. 气相色谱法测定工作场所空气中丙酮、丁酮、甲基异丁酮及环己酮的含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2013, 49 (10): 1202-1204.
 [8] 冯婉丽, 李玉萍. 气相色谱法同时测定工作场所空气中丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯和二甲苯 [J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24 (13): 1850-1852.
 [9] 汪锡灿, 盛娟芬. 气相色谱法测定车间空气中甲基异丁基甲酮 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1996, 14 (2): 119-120.
 [10] French AD, Bertoniere NR, Brown RM, et al. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology [J]. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2003, 117 (1): 175-189.
 [11] Bingham E, Cohns B, Powell CH. Patty's Toxicology Volumes 1-9 [M]. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001: 276.
 [12] Lin YW, Hee SS. Regulated workplace ketones and their interference in the PFBHA method for aldehydes [J]. Appl Occup Environ Hyg, 2000, 15 (11): 855-862.
 [13] Sittig M. Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, [M]. 4th ed. New York: Noyes Publications, 2002: 1579.

(收稿日期: 2019-06-25; 修回日期: 2019-09-19)

(上接第 48 页)

[5] 李炜, 李冰. 细胞凋亡与 Nrf 2 信号通路研究进展 [J]. 国外医学医学地理分册, 2013, 34 (1): 60-64.
 [6] 江辰阳. 镉致大鼠神经细胞凋亡的线粒体途径及 NAC 的保护作用 [D]. 扬州: 扬州大学, 2014.
 [7] Cho SC, Bhang SY, Hong YC, et al. Relationship between environmental phthalate exposure and the intelligence of school-age children [J]. Environ Health Perspect, 2010, 118 (7): 1027-1032.
 [8] Kim Y, Kim BN, Hong YC, et al. Co-exposure to environmental lead and manganese affects the intelligence of school-aged children [J]. Neurotoxicology, 2009, 30 (4): 564-571.
 [9] 杨艳玲, 徐晓虹. 增塑剂 DEHP 的神经和行为发育毒性 [J]. 心理科学进展, 2013, 21 (6): 1007-1013.
 [10] 马宁, 支媛, 徐海滨, 等. 邻苯二甲酸二异丁酯对雄性小鼠空间学习记忆行为的影响 [J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22 (4): 300-305.
 [11] 陈文婕, 戴红, 陈敏, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP) 对小白鼠肝脏毒性及脂质过氧化损伤 [J]. 生态毒理学报, 2012, 7 (1): 93-98.
 [12] 张婉, 胡珊, 许丁亮, 等. 孕期邻苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP) 暴露对胎儿生长发育的影响 [J]. 长江大学学报 (自

科版), 2016, 13 (6): 78-81.
 [13] 李飞, 周静, 孙红梅, 等. 靶向 TLR4 的 siRNA 慢病毒感染减少过氧化氢诱导的心肌 H9C2 细胞凋亡及氧化损伤 [J]. 中国免疫学杂志, 2019, 35 (6): 665-670.
 [14] Bacaksiz A, Teker ME, Buyukpinarbasili N, et al. Does pantoprazole protect against reperfusion injury following myocardial ischemia in rats? [J]. Eur Rev Med Pha Sci, 2013, 17 (2): 269-275.
 [15] 李丽萍, 刘秀芳, 宁艳花, 等. DEHP 对大鼠睾丸能量代谢酶的影响及其氧化损伤作用 [J]. 宁夏医科大学学报, 2010, 32 (1): 74-77.
 [16] 于涛, 逯晓波, 潘亮, 等. 邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯宫内暴露所致子代雄性大鼠睾丸氧化应激及维生素 C 的干预作用 [J]. 环境与健康杂志, 2011, 28 (9): 775-777.
 [17] 陆兴热, 代宏剑, 高仕萍, 等. 三七总苷对人胃癌 BGC-823 细胞 Bcl2 和 Bax 表达的影响 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31 (3): 570-573.
 [18] 聂超, 朱萱萱, 刘沈林, 等. 黄芪多糖对人胃癌细胞移植瘤的抑制效应及对 Bcl2、Bax 表达的影响 [J]. 中华中医药学刊, 2014, 32 (5): 1115-1117.

(收稿日期: 2019-07-03; 修回日期: 2019-10-12)