

环保与安全 本栏目由中国化工防治污染技术协会协办

化学中毒及其防护

周卫平

(惠州大学化学系, 惠州 516015)

摘要: 讨论了化学中毒的途径、危害、分级, 介绍了芳香烃类、醇类、酮类等常用部分有毒溶剂的毒性。最后从生产工艺、生产设备和个人防护等 3 个方面阐述了生产企业对常见有毒化学品的应用防护措施。

关键词: 化学中毒; 有毒溶剂; 防护措施

中图分类号: TQ086.5

文献标识码: A

Chemical poisoning and prevention from it

ZHOU Wei-ping

(Department of Chemistry, Huizhou University, Huizhou 516015, China)

Abstract: The toxic modes, hazards and grades of chemical poisoning and prevention from it are discussed. Some major toxicity of poisonous solvents are introduced, including aromatics, alcohols and ketones. The preventive measures taken against chemical poisoning for factories are also studied from the production technology, equipment and personal protection.

Key words: chemical poisoning; poisonous solvent; protection measure

随着科学技术的飞速发展, 化学物质的品种及其生产规模也在迅速发展。据估计, 人类财富的 50% 来源于化学品, 近 100 年内全世界已登记的化学物质单品种就增加了 500 倍以上, 从 1940 年的 50 万种增加到 1978 年的 500 万种, 再增加到 1990 年的 700 万种^[1]。绝大多数化学品是低毒(或无毒)的, 它们给人类带来了巨大的利益和享受, 但少数化学品给生态环境和人体健康带来了严重危害。

1 化学中毒的途径、危害与分级

一般将接触后会损害机体的组织器官, 破坏机体的正常生理功能, 引起机体病变的化学品称为有毒化学品。由有毒化学品引起的疾病称为化学中毒, 化学中毒可分为急性、亚急性和慢性中毒等 3 种类型。

1.1 途径

有毒化学品中除酸、碱及少数腐蚀性物质可以

对皮肤或黏膜发生直接作用外, 绝大多数有毒化学品均需被机体吸收并达到一定浓度以后, 才能产生毒害作用。吸收速度的快慢与该化学品的存在状态及理化性质有关。一般有毒气体比有毒液体容易被人体吸收, 有毒固体吸收较为缓慢。有毒化学品无论由哪种途径进入机体都必须通过细胞膜。溶解在有机溶剂中(如乙醇)的化学毒物可以直接通过细胞膜, 所以进入机体后吸收很快。溶解在水中的化学毒物则难以简单扩散方式通过细胞膜, 而是以滤过方式通过毛细血管内皮细胞的膜孔(而且只有比白蛋白小的分子才能通过), 所以水溶性毒物被机体吸收的速度比溶解在有机溶剂中的化学毒物慢。固体毒物需以吞噬的方式进入细胞, 故速度最慢, 但易溶解固体毒物比不易溶解固体毒物的吸收快。

化学中毒的途径最常见的是经口摄入(如用手接触化学毒物后没有洗干净就取食物吃, 导致食物上可能沾染化学毒物而经口摄入)、经呼吸道吸入

(如生产环境中有毒溶剂大量挥发,工作人员却不戴口罩)和皮肤吸收(如工人不戴手套直接用手接触有毒化学品)等 3 种。

在生产条件下,有毒化学品多数是经呼吸道进入人体。气态毒物进入呼吸道的深度与其水溶性有关。因整个呼吸道表面都被体液所湿润,易溶于水的毒物易被上呼吸道所吸收,若它有刺激性则马上引起呛咳。难溶于水的毒物,如氮氧化物,因上呼吸道气流速度快则难以吸收而进入深部,到达肺泡,由于此处气流速度极缓慢能被吸收而引起肺水肿。

有些毒物可以通过皮肤和毛囊与皮脂腺、汗腺接触而被吸收。由于表皮的屏障作用,相对分子质量大于 300 的物质不易透过无损的皮肤被吸收。只有高度脂溶性和水溶性的物质如苯胺才易经皮肤吸收;仅溶于脂肪或仅溶于水的物质,经皮肤吸收甚少。电解质和某些金属,特别是金属汞可经此途径被吸收。

1.2 危害

化学毒物在未被机体吸收以前,首先在接触部位发生作用,引起不同的毒性反应。例如毒物刺激眼睛会引起流泪;刺激气管会引起咳嗽;腐蚀皮肤会产生糜烂。化学毒物被吸收以后就对机体组织或器官产生毒性作用,例如氮氧化物具有刺激性,它可以麻痹呼吸中枢引起肺水肿,又如有机磷农药中毒后很快引起大脑皮质的功能障碍,HCN 和 CO 中毒也是首先破坏中枢神经系统的功能。有些酚类可以作用于毛细血管和心肌,引起心血管机能的障碍,一些重金属毒物如汞能与人体中酶蛋白上的某些功能基团(巯基)结合,从而抑制酶的活性等。除了对上述化学毒物的一般毒性研究之外,近年来人们也非常关心有毒化学品的“三致性”问题,即致突变性、致癌性和致畸性。

1.3 分级

不同有毒化学品,其毒性作用的大小是不同的,因此有必要对此进行区分级别。中国在 1978 年根据当时的实际情况提出了按 LD_{50} 值大小划分的毒性等级,分为剧毒、高毒、中毒、低毒和微毒等 5 个等级。其中 LD_{50} 为半致死剂量,指一次中毒后能引起半数动物死亡的剂量。 LD_{50} 是根据急性中毒的实验结果,经过数理统计后求得的,它受动物个体差异的影响少,波动范围小,是一种比较准确、稳定的急性毒性指标。但是这种区分方法没有考虑毒物的慢性作用以及致癌、致畸、致突变作用,也没有考虑有毒化学品对生态环境的影响,所以近年来国内外都在

充分考虑有毒化学品的各种危害基础上进一步提出更合理的分级。美国环保局(EPA)于 1985 年公布了 200 种致癌剂与 200 种潜在有毒化学品的危害等级;日本针对化学品是否影响生态环境和人体健康提供了两份清单;欧共体规定,凡是新生产出售的化学品,必须提供安全性评价指标。我国也提出过综合危害性分级方法,即考虑急性毒性的同时,对慢性毒性与环境效应诸因素进行全盘考虑,如按照有毒化学品在空气中的最高允许浓度对空气中化学毒物的危害分为极度危害、高度危害、中度危害和轻度危害等 4 级。

2 部分有毒溶剂的毒性简介

2.1 芳香烃类^[2,3]

在胶水生产过程应用最多的芳香烃类化合物有甲苯、二甲苯,一些乳胶生产厂也用到苯乙烯。

2.1.1 甲苯

甲苯为无色透明液体,溶解性优良,是胶粘剂中应用最广的溶剂。有刺激性气味,有产生和积累静电的危险;蒸气与空气可形成爆炸性混合物,爆炸极限(体积分数,下同)为 1.27% ~ 7.0%;有毒,对皮肤和黏膜刺激性大。总体上讲甲苯的毒性比苯的要小,对脂肪有亲和力,所以它在人体内的蓄积量由大到小依次为:脂肪组织、肝、肾、脑和血清。甲苯在体内的停留时间,女性比男性长,可能是女性脂肪组织比较丰富的缘故。甲苯是脂溶性物质,可以直接扩散通过血脑屏障进入脑组织,引起神经中毒。但甲苯能被氧化成苯甲酸,与甘氨酸生成马尿酸。据世界卫生组织(WHO)1983 年报道,甲苯约有 80% 的剂量可从人的尿中以马尿酸(苯甲酰甘氨酸)形式排出,剩余的绝大部分则被呼出,故对血液并无毒害。在通常职业性接触条件下,接触终止 24 h 后几乎可全部被排出。甲苯的急性中毒主要表现为中枢神经系统改变及黏膜刺激症状,如兴奋不安、哭笑无常、血压增高或呈抑制状态,如闭目寡言、嗜睡等。慢性中毒主要表现为神经衰弱和植物神经功能紊乱、头痛、头昏、恶心、食欲不振、月经异常、失眠等。车间空气中最高容许质量浓度为 100 mg/m³。

2.1.2 二甲苯

二甲苯有 3 种异构体,均属低毒类,毒性比苯和甲苯小,其毒性主要是对中枢神经和植物神经系统的麻醉作用,对皮肤、黏膜有较强的刺激作用。空气中最高容许质量浓度为 100 mg/m³。二甲苯主要用作溶剂和稀释剂。

2.2 醇类^[3]

2.2.1 甲醇

甲醇是一种无色透明易燃易挥发的极性液体,有毒,具有显著的麻醉作用,对于视神经危害最为严重。正常人1次饮入4~10g可致严重中毒,7~8g能致失明,30~100g可致死。甲醇可经消化道、呼吸道及皮肤渗透侵入人体导致中毒。吸入浓的甲醇蒸气时,除了特有的症状如沉醉、疼痛、头痛、流泪外,常使视力模糊而眼痛。这些症状有的在数小时之后即能发生,也有的数日后才出现。严重时,感觉呼吸困难、恶心、呕吐等。车间空气中最高容许质量浓度为5 mg/m³。甲醇蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限为6.0%~36.5%。

2.2.2 工业酒精

工业酒精(乙醇)属微毒,有麻醉性,饮入乙醇中毒剂量为75~80g,致死剂量为250~500g。其蒸气很容易经黏膜吸收,当饮用酒精时,在肠吸收之前,已经由口腔、胃壁黏膜所吸收而迅速呈现出醇的作用(醉意)。大量饮用能引起胃炎,可使中枢神经麻痹,运动反射麻痹。严重者可引起肝病、胰腺疾病等。车间空气中最高容许质量浓度为1 880 mg/m³。蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限为4.3%~19.0%。

2.2.3 异丙醇

异丙醇属低毒,高浓度蒸气有明显的麻醉作用,刺激神经和黏膜,车间空气中最高容许质量浓度为1 020 mg/m³,LD₅₀为5 840 mg/kg。蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限为2.02%~7.91%。

2.2.4 丁醇

丁醇有正丁醇和异丁醇之分,正丁醇属低毒,但刺激性强,有使人难忍的恶臭,车间空气中最高容许质量浓度为200 mg/m³,LD₅₀为4 360 mg/kg。蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限为1.4%~11.25%。异丁醇的毒性与正丁醇相似。

2.3 酮类^[3]

2.3.1 丙酮

丙酮为最简单的饱和酮,低毒,有麻醉性和刺激性,易燃。轻度中毒对眼及上呼吸道黏膜有刺激作用,重度中毒会出现晕厥、痉挛、尿中出现蛋白和红细胞等症。车间空气中最高容许质量浓度为400 mg/m³。发生中毒现象时应立即离开现场,呼吸新鲜空气。丙酮蒸气与空气能形成爆炸性混合物,爆炸极限为2.5%~12.8%。

2.3.2 丁酮

丁酮又称为甲乙酮,气味比丙酮强烈,低毒,易燃。长期吸入丁酮会使眼、鼻、喉等黏膜器官受刺激。车间空气中最高容许质量浓度为590 mg/m³。LD₅₀为3 980 mg/kg,爆炸极限为1.81%~11.5%。

3 企业对常见有毒化学品的应用防护

3.1 从生产工艺上设法防护^[4]

企业的产品开发部门及生产技术部门从生产工艺上设法对有毒化学品进行防护,这是最有效、最根本的防护措施。

在生产过程中使用的原材料及辅助材料应该尽可能以无毒、低毒的物料代替有毒、高毒的物料,在选择新工艺或改造旧工艺时,尽量选用那些在生产过程中不产生或少产生有毒物质的生产方法,把生产过程中有毒、无毒作为权衡、选择的重要条件。

例如在生产胶水时用到大量的有机溶剂,可以利用不同溶剂的不同溶解度参数,尽可能选用那些低毒溶剂组合出所需要的溶解能力,避免选用毒性太大的溶剂。甲苯溶解性优良,是胶粘剂中应用最广的溶剂,溶解度参数为8.9,但其在空气中最高容许质量浓度为100 mg/m³,有毒。为了尽可能降低毒性,可以考虑采用醋酸乙酯、甲乙酮和120#汽油并用来取代甲苯。醋酸乙酯的溶解度参数为9.1,在空气中最高容许质量浓度为300 mg/m³;甲乙酮溶解度参数为9.3,在空气中最高容许质量浓度为590 mg/m³,两者的毒性均低于甲苯,而溶解度参数相近。120#汽油则无毒,三者并用的效果理想又可降低生产及应用过程中的毒性。

又比如在考虑反应条件时,可以选择合适的引发剂或催化剂以尽可能降低反应温度,从而减少生产过程及进、出料时反应物料的挥发逸出,改善工人的生产条件。在胶粘剂生产过程中最常用的引发剂是过氧化苯甲酰,反应温度一般在80~85℃,但若选用偶氮二异丁腈作为引发剂,反应温度可降至65℃;在生产醋丙乳液时若用过硫酸钾为引发剂,反应温度一般为75℃,但若用过氧化物-亚酸盐的氧化还原引发体系,则反应可在65℃进行,反应温度的降低可在工人投料、出料时避免有毒化学品的大量逸出。

3.2 生产设备尽可能密闭化、机械化,生产车间尽可能通风

控制有毒化学品,使其不能从生产过程中散发出来造成危害,关键在于生产设备本身的密闭程度,以及投料、出料、物料的输送、粉碎、包装等生产过程

中各环节的密闭程度。

例如生产车间里的泵、阀门、管道、搅拌反应釜的密封情况需要随时监控,发生泄漏时应该及时更换密封材料。又如工人在生产操作时有时要在敞口反应釜中加料,这时釜内液体会蒸发。蒸气从敞口上部挥发,挥发的量与釜内温度、搅拌速度、敞口的大小及液体本身的挥发能力有关。这时工人必须要注意站在有毒物挥发源的上风,配戴防毒面具,有条件时最好考虑采用局部通风排毒放废气的方法,在反应釜敞口处形成负压等。

制鞋厂、胶带厂的生产工艺流程中通常都要用到烘箱,鞋或胶带涂上胶水后要进烘箱加热。如果烘箱密闭性差,上方没有抽风系统,必将导致大量有机溶剂挥发逸出,污染整个操作车间的空气。

由此可见,生产设备的密闭通常是与负压操作和通风排毒等措施结合使用的。这里要重点强调生产车间的通风,尤其是在夏季,气温高,有机溶剂的挥发严重,应慎重考虑生产车间的排风问题,设法把有毒气体从发生源抽出去。

3.3 个人防护

为防止毒物从皮肤侵入人体,要注意穿工作服、工作鞋,戴工作手套,必要时要戴防护镜。为防止毒

物从呼吸道侵入人体,尤其是在投料、出料时应使用口罩、防毒面具等。工人应该清楚了解自己所使用化学品的毒性及防护等级,重视个人卫生,如禁止在有毒工作场所吃饭、饮水、抽烟。饭前洗手漱口、下班后洗浴,定期清洗工作服等。这对于防止有毒物质从皮肤、口腔、消化道侵入人体,具有重要意义。

工厂中有毒化学品的污染对工人及技术人员的健康具有很大的威胁。多数情况下这是一种慢性积累中毒,发现症状往往需要几年甚至更长的时间,容易被忽略。而一旦出现症状则很难根治,并且涉及中毒的人数不会是少数,因此需要引起高度重视。但是只要了解所从事的工作,了解周围有毒化学品的化学特性,在生产过程中注意合理的防护,那么化学中毒是可以避免的。

参考文献

- [1] 胡望钧. 常见有毒化学品环境事故应急处置技术与监测方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 1 ~ 2
- [2] 施志勇. 化学危险品资料[M]. 北京: 群众出版社, 1984. 348 ~ 349
- [3] 化学工业部科学技术情报研究所. 化工产品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989
- [4] 冯肇瑞, 杨有启. 化工安全技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 602 ~ 608 ■

声学技术在清除和防止工艺设备换热面水垢或化工物料所结硬垢方面的应用

源自俄罗斯的声学防垢技术,可对设备及工艺管线起在线除垢作用并以此达到彻底的防垢效果。换言之,声学防垢技术可在设备不间断运行的情况下,持续不断地剥落硬垢,从而使设备永久无垢运行。因其通过物垢硬而脆的机械特性起作用的特点,而具有极大的适应范围,对各种类型水垢和高浓度无机化工液体所结盐垢均能达到极好的使用效果。

声学防垢装置由发生器和换能器组成,换能器通过接头焊接固定在需要防护的热交换设备金属外壳上,发生器产生的控制脉冲通过换能器转换成超声振动,此超声波沿着热交换设备的金属构件传至换热面上而起作用。

下面以两个实施例子以说明:

一、茂名石化公司炼油厂联合二车间柴油加氢装置的反应物冷却器 E1103 使用声学防垢技术

E1103 的规格为 BIU1300-4.8/0.63-620-6/19-2I,壳程走循环水,管程走反应流出物。由于壳程循环水的流速低,原 E1103 管束外表结垢十分严重,而且垢下腐蚀也相当惊人,该装置自 1999 年 12 月投产以来,因管束腐蚀穿孔,约七八个月的时间更换 1 台管束。2001 年 9 月装置大修时在管束(2001 年 4 月更换,预期只剩下两三个

月的使用寿命)上安装使用声学防垢装置。

声学防垢装置投用后,大修时管束内部高压射流冲不到的水垢也在很短时间内剥落了,冷却效率提高以后,冷却水的出口温度便提高了,反应物的出口温度自然也下降了。其次,管束外壁不结垢,垢下腐蚀也随之减缓,管束寿命相应地延长了。

二、山西南风集团元明粉分公司硝水管(硫酸钠)安装防垢装置

山西南风集团是国内生产元明粉和硫酸钾的大企业。属下元明粉分公司(盐化四厂)生产装置上有 $\Phi 273 \text{ mm} \times 250 \text{ m}$ 的一段硝水管,结垢极快,一般两个来月就长满了垢,最厚处可达 100 多毫米。结垢物是钙芒硝,即硫酸钙和硫酸钠的复合盐,不溶于水和酸,十分坚硬。工人们只好在管道上每两米左右割开一个口子,用大铁锤砸小耙子掏。

2000 年 5 月,该厂引进了声学防垢装置,按要求安装在清理干净的硝水管上,并一举获得了成功。从此,工人们便告别了繁重而危险的劳动,厂方也因此每年节约十几万元的清理维修费用。

网址 <http://www.gdmountain.com>

(清华大学科技开发部 李文忠,嵇世山)