

混合气体毒物危害程度分级的探讨

陈萍* 万克西 中国寰球工程公司 北京 100029

摘要 在石油化工设计中需要对压力容器中的介质进行分级,但毒性介质往往是混合物而不是单一的化合物,而对于混合物的毒性作用,人们还知之甚少。本文简单介绍国内外对毒性进行分级的标准。提出一种对混合气体进行毒性分级的推算方法。

关键词 混合气体 毒性 分级

在进行压力容器设计时,需要根据毒性危害程度,将化学介质的毒性分为极度危害、高度危害和中度危害等分级,以确定压力容器的类别和致密性、密封性等技术要求。《压力容器安全技术监察规程》^[1]采用既考虑容器压力与容积乘积大小,又考虑介质危险性以及容器在生产过程中的作用的综合分类方法将压力容器分为三类:第三类压力容器、第二类压力容器、第一类压力容器。压力容器的分类对设备的制造、检验、费用等有很大的影响,是一个需要重视的问题。

对于纯物质,我们可以通过查阅相关标准或资料比较容易地确定其危害程度。但是在石油化工行业,毒性物质往往不是一种单一的化学介质,而是以混合物的状态存在的。那么,对混合物的毒性危害程度该怎么进行分类呢?我们对此问题进行研究,并提出一种定量分级的方法以供探讨。

1 与毒性分级有关的压力容器分类

1.1 第三类压力容器

中压容器: 仅限毒性程度为极度和高度危害介质。

中压储存容器: 仅限易燃或毒性程度为中度危害介质,且 $PV \geq 10 \text{MPa} \cdot \text{m}^3$ 。

中压反应容器: 仅限易燃或毒性程度为中度危害介质,且 $PV \geq 0.5 \text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

低压容器: 仅限毒性程度为极度和高度危害介质,且 $PV \geq 0.2 \text{MPa} \cdot \text{m}^3$ 。

1.2 第二类压力容器

低压容器: 仅限毒性程度为极度和高度危害介质。

低压反应容器和低压储存容器: 仅限易燃介质或毒性程度为中度危害介质。

2 毒性程度分级标准

2.1 国外常用毒性分级标准

目前,各国对毒性分级尚无统一意见,各有标准。现简单列举一些国外常用的毒性分级。

2.1.1 美国

美国国家环保局(EPA)将毒性分为4级^[2]:

Toxicity Class I: most toxic 剧毒

Toxicity Class II: moderate toxic 中度毒性

Toxicity Class III: slightly toxic 轻度毒性

Toxicity Class IV: practically nontoxic 实际无

毒

2.1.2 世界卫生组织(WHO)

世界卫生组织将毒性分为4级^[2]:

Class I-a: extremely hazardous 剧毒

Class I-b: highly hazardous 高度毒性

Class II: moderately hazardous 中度毒性

Class III: slightly hazardous 轻度毒性

2.1.3 欧盟(EU)

欧盟将毒性分为3级^[2]:

Class I: very toxic 剧毒

* 陈萍: 高级工程师。1999年毕业于北京化工大学获硕士学位。一直从事化工设计工作。联系电话: (010) 58676718; E-mail: h1387cp@cnpc.com.cn。

Class II: toxic 有毒

Class III: harmful 有害

加拿大职业健康与安全中心 (CCOHS) 将毒性分为 6 级, 见表 1^[3]。

2.1.4 加拿大

表 1 CCOHS 毒性分级

毒性分级	说明	大鼠经口 (mg/kg)	4 h 大鼠吸入 (ppm)	兔经皮 (mg/kg)	对人可能致死剂量
1	极度毒性	≤1	≤10	≤5	1 喱 (64.8mg)
2	高度毒性	1 ~ 50	10 ~ 100	5 ~ 43	4 ml (1 tsp)
3	中度毒性	50 ~ 500	100 ~ 1000	44 ~ 340	30 ml (1 fl. oz.)
4	轻度毒性	500 ~ 5000	1000 ~ 10000	350 ~ 2810	600 ml (1 pint)
5	实际无毒	5000 ~ 15000	10000 ~ 100000	2820 ~ 22590	1 升 (或 1 夸脱)
6	相对无害	≥15000	100000	≥22600	1 升 (或 1 夸脱)

2.2 国内职业性接触毒物危害程度分级标准

我国对职业性接触毒物的毒性分级是以《职业性接触毒物危害程度分级》(GB 5044-85) 为原则的。《压力容器中化学介质毒性危害和爆炸危险程度分类》(HG 20660-2000) 中对化学介质的毒性进行分级也是以此标准为依据的^[4]。

职业性接触毒物系指工人在生产中接触以原料、成品、半成品、中间体、反应副产物和杂质等形式存在, 并在操作时可经呼吸道、皮肤或经口进入人体而对健康产生危害的物质。我国对职

业性接触毒物危害程度分级, 是以急性毒性、急性中毒发病状况、慢性中毒患病状况、慢性中毒后果、致癌性和最高容许浓度等 6 项指标为基础的定级标准。分级原则是依据 6 项分级指标综合分析, 全面权衡, 以多数指标的归属定出危害程度的级别, 但对某些特殊毒物, 可按其急性、慢性或致癌性等突出危害程度定出级别。

职业性接触毒物危害程度分级依据分为极度危害、高度危害、中度危害和轻度危害四级, 见表 2^[5]。

表 2 职业性接触毒物危害程度分级依据

	I (极度危害)	II (高度危害)	III (中度危害)	IV (轻度危害)
吸入 LC ₅₀ , mg/m ³	<200	200 -	2000 -	>20000
急性毒性 经皮 LD ₅₀ , mg/kg	<100	100 -	500 -	>2500
经口 LD ₅₀ , mg/kg	<25	25 -	500 -	>5000
急性中毒发病状况	生产中易发生中毒, 后果严重	生产中可发生中毒, 预后良好	偶可发生中毒	迄今未见急性中毒, 但有急性影响
慢性中毒患病状况	患病率高 (≥5%)	患病率较高 (<5%) 或症状发生率高 (≥20%)	偶有中毒病例发生或症状发生率较高 (≥10%)	无慢性中毒而有慢性影响
慢性中毒后果	脱离接触后, 继续进展或不能治愈	脱离接触后, 可基本治愈	脱离接触后, 可恢复, 不致严重后果	脱离接触后, 自行恢复, 无不严重后果
致癌性	人体致癌物	可疑人体致癌物	实验动物致癌物	无致癌性
最高容许浓度, mg/m ³	<0.1	0.1 -	1.0 -	>10

其中急性毒性是以动物试验得出的呼吸道吸入半数致死浓度 (LC₅₀) 或经口、经皮半数致死量 (LD₅₀) 的资料为准, 选择其中 LC₅₀ 或 LD₅₀ 最低值作为急性毒性指标。

3 混合物毒物危害程度分级

3.1 混合物毒性计算公式

在上述《职业性接触毒物危害程度分级》中列举了 56 种常见毒物的分级。对于混合物的

分级问题,在此标准中没有举例说明。但笔者认为其分类指标依据应该是与单一化学介质一致的,也可以以 LC_{50} 和 LD_{50} 为指标。

如果混合物的 LC_{50} 和 LD_{50} 数据能以试验为基础得到当然是最好的,但急性毒性试验周期长,费用高,要进行全面试验并不现实。

在难以得到试验数据的情况下,笔者提出一种基于混合物中各组分浓度进行 LC_{50} 推算的建议方法,其计算公式:

$$\frac{1}{LC_{50}(\text{未})} = \frac{\sum_{i=1}^k \xi_i x_i}{\sum_{i=1}^k LC_{50}(i)}$$

式中, ξ_i 为权重因子。对于毒性大的气体其值也应取得大些。权重因子应该从实验中得到。如果没有实验数据可先假设为 1; i 为组分,取 1, 2, 3, ... k ; x_i 为 i 组分的体积分数; $LC_{50}(i)$ 为 i 组分的 LC_{50}

根据上述公式计算出混合物的 LC_{50} 后,再根据表 2 进行毒性分级。

3.2 举例

例 1: 一种混合气体,其组成为 1% H_2S 、80% CO 及 19% N_2 , 确定其毒性 LC_{50} 。

分别查得 3 种纯物质的毒性: ① H_2S 的 LC_{50} 为 $618\text{mg}/\text{m}^3$ (大鼠吸入)^[6]; ② CO 的 LC_{50} 为 $2069\text{mg}/\text{m}^3$ (4h, 大鼠吸入)^[6]; ③ N_2 无毒, LC_{50} 为 $100000\text{mg}/\text{m}^3$ (按加拿大职业健康与安全中心 CCOHS 的分级规则假定)。

则,该混合气的 LC_{50} 为:

$$\begin{aligned} 1/LC_{50}(\text{未}) &= 0.01/LC_{50}(H_2S) + 0.80/LC_{50}(CO) + \\ & 0.19/LC_{50}(N_2) \\ &= 0.01/618 + 0.80/2069 + 0.19/100000 \end{aligned}$$

$$LC_{50}(\text{未}) = 2471 \text{ mg}/\text{m}^3$$

根据表 2 的 LC_{50} 指标,属 III (中度危害)。

例 2: 若例 1 中的 H_2S 为 20%, CO 为 61%, N_2 为 19% 时,则,

$$\begin{aligned} 1/LC_{50}(\text{未}) &= 0.20/LC_{50}(H_2S) + 0.61/LC_{50}(CO) + \\ & 0.19/LC_{50}(N_2) \\ &= 0.20/618 + 0.61/2069 + 0.19/100000 \end{aligned}$$

$$LC_{50}(\text{未}) = 1612 \text{ mg}/\text{m}^3$$

根据表 2 的 LC_{50} 指标,属 II (高度危害)。

例 3: H_2S 浓度与混合气体 LC_{50} 的对应图,见图 1。

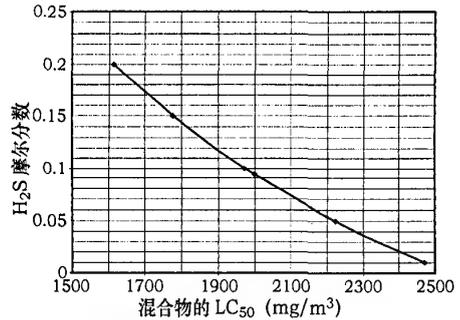


图 1 H_2S 浓度与混合气体 LC_{50} 的对应图

从图 1 可以看出,当 H_2S 浓度小于 9.4% 时,混合物的毒性分级为 III (中度危害);当 H_2S 浓度大于 9.4% 时,混合物的毒性分级为 II (高度危害)。

4 结论和讨论

(1) 石油化工行业涉及的毒性物质多为混合物而不是单一的化合物,而对于混合物的毒性,人们还知之甚少。本文提出的只是一种对混合物进行毒性分级的推算方法,其可靠性还需要经过实验的检验。

(2) 混合物的毒性分级除了根据推算出的 LC_{50} 外,还需要综合考虑其急性中毒发病状况、慢性中毒患病状况、慢性中毒后果、致癌性和最高容许浓度 (MAC)^[7] 等指标。

(3) 如果在计算中没有考虑权重因子的作用,而且计算出的 LC_{50} 在毒性分级处于分界指标附近,则建议向上升一级以确保安全性。

(4) 当多种有毒物质混合时,可能发生联合作用,此时本文提出的推算方法可能需要综合考虑其他相关影响因素^[7]。

(5) 笔者希望本文能引起读者的思考和讨论,起到抛砖引玉的作用。

参 考 文 献

- 1 中华人民共和国劳动部. 压力容器安全技术监察规程 [S]. 1990: 7-8
- 2 http://en.wikipedia.org/wiki/toxicity_class
- 3 加拿大职业健康与安全中心 (CCOHS) 网站 <http://www.ccohs.ca/>
- 4 HG 20660-2000, 压力容器中化学介质毒性危害和爆炸危险程度分类 [S]
- 5 GB 5044-85, 职业性接触毒物危害程度分级 [S]
- 6 中国化工网 <http://cheman.chemnet.com>
- 7 GBZ 2.1-2007, 工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素 [S]

(收稿日期 2008-07-29)