

Occupational Health Risk Assessment for Workers Exposed to Benzene in Styrene Unit

Qian Zhang¹, Deyin Huang^{1,*}, Minyan Li¹, Mao Liu²

¹ Institute of Occupational Health, Tianjin Bohai Chemical Industry Group Co. Ltd, Tianjin 300051, China

² Nankai University, Tianjin 300071, China

某苯乙烯装置的苯职业健康风险评估

张倩¹, 黄德寅^{1,*}, 李敏嫣¹, 刘茂²

¹ 天津渤海化工集团有限责任公司劳动卫生研究所, 天津 300051, 中国

² 南开大学, 天津 300071, 中国

Abstract

Objective By quantitative evaluation of acute poisoning accidents risk and occupational health risk of benzene exposure, scientific basis is provided for risk analysis and effective prediction of acute poisoning accidents and the prevention and management of serious occupational diseases such as occupational tumor in China. **Methods** An occupational health risk assessment on benzene is presented by in a form of case study via a large chemical enterprise styrene unit In our paper, we have been recommended to adopt the four-step method. **Results** Under the accident condition of benzene storage tank leakage, the lethal probability of acute poisoning is 3.49×10^{-12} , which is lower than the acceptable risk level. 84.65% of benzene-exposed workers' HI exceeds the safety threshold of 1, and 69.37% of benzene-exposed workers' leukemia excess risk exceeds the acceptable risk level. The non-carcinogenic and carcinogenic risk is unacceptable, and corresponding measures

should be taken to reduce the occupational health risk of workers. **Conclusions** It is useful to get the probability distribution of non-carcinogenic and carcinogenic risk and mathematical statistics feature by using four-step method of health risk assessment, acute accident simulation software and Monte Carlo simulation software, in order to offer more accurate information for risk managers.

Keywords: Inhalation Unit Risk; Benzene; Occupational Health Risk Assessment; Hazard Index; Lethal Probability of Acute Poisoning

摘要

目的 建立急性中毒事故定量风险评估方法、非致癌效应、致癌效应职业健康风险评估方法。方法 采用美国环境保护署(EPA)推荐的健康风险评估四步法,对苯乙烯装置作业工人的苯职业暴露进行健康风险评估;采用计算机软件 ALOHA 模拟事故状态下空气中苯的浓度;苯泄漏急性中毒事故定量风险的剂量-反应关系以中毒致死概率表示;以吸入单位风险、参考浓度表示化学毒物的致癌效应、非致癌效应剂量反应关系,以危害指数、致癌超额风险值分别对非致癌风险、致癌风险进行表征。结果 本文设置的苯储罐泄漏的事故状态下,急性中毒事故致死概率为 3.49×10^{-12} ,低

***通讯作者:** 黄德寅 (1962-), 女, 主任医师, 主要研究方向为职业卫生与风险分析

于 1.0×10^{-3} , 风险可接受; 该装置工人苯暴露的 84.65% 情况下苯导致淋巴细胞计数减少的非致癌效应危害指数 HI 高于安全阈值 1; 69.37% 的情况下苯导致白血病的超额风险超过了 1.0×10^{-4} , 风险不可接受。结论根据苯的慢性健康风险不可接受的结果, 提示企业不要忽略正常工况下苯对作业工人长期低浓度职业暴露下的健康风险, 尤其是苯的致癌风险。

关键词: 吸入单位风险; 苯; 职业健康风险评估; 危害指数; 急性中毒致死概率

1. 引言

苯是确认人类致癌物, 其对造血系统的损害和致癌作用一直是职业卫生领域研究的重点, 同时苯泄漏导致的急性损伤亦不容忽视。苯乙烯生产需要使用大量苯原料, 现阶段我国关于苯在职业健康领域的研究多停留在毒性机制、试验研究、职业病调查诊断、流行病学调查等阶段^[1,2], 我们前期的研究主要针对苯的致癌风险通过人群流行病学数据建立内剂量反应关系^[3-6], 尚未建立苯致癌效应、非致癌效应系统的明确、统一、易于操作的评价方法、定量模型, 未建立针对苯急性、慢性健康影响综合的职业健康风险评估方法, 不利于对职业病危害进行有效的预防和控制。

本文将结合苯乙烯生产的实例进行苯职业暴露与健康风险分析, 采用目前国际上广泛认可的健康风险评估程序四步法^[7], 建立化学毒物急性中毒事故定量风险评估方法、非致癌效应、致癌效应慢性职业健康风险评估方法。并在此基础上利用水晶球软件 (Crystal ball) 的蒙特卡洛方法进行数值模拟, 对结果进行数理统计和分布检验, 得到非致癌效应危害指数、致癌效应超额风险的概率分布及其统计分布特征, 为风险管理者提供更准确的信息。

2. 苯职业健康风险评估方法概述

本文将结合苯乙烯生产的实例进行苯职业暴露与健康风险分析, 采用目前国际上广泛认可的健康风险评估程序四步法^[7], 即危害辨识、暴露评价、剂量反应评价和风险评估, 苯职业暴露风险评估方法程序

与内容如下:

(1) 危害辨识: 对化学毒物引起不良健康反应的潜力进行定性评价的过程。通过工程分析对工艺过程、劳动者操作环境、操作内容、防护条件等进行全面调查, 搜集影响劳动者职业暴露水平的相关资料, 搜集化学毒物理化性质及固有危害、毒理学信息、职业暴露人群的流行病学调查数据、动物致癌实验数据等相关资料, 模拟化学毒物泄漏扩散所需搜集的参数和信息: 位置和时间参数、气象和地形参数、事故参数等;

(2) 暴露评价: 对于急性中毒事故风险的暴露评价, 即选择泄漏场景, 采用计算机软件 ALOHA 模拟计算空气中苯的浓度; 对于非致癌效应、致癌效应慢性职业健康风险评估方法, 即对工作场所空气中苯的浓度进行测定, 计算平均日暴露量、终身平均日暴露量;

(3) 剂量-反应评价: 对于急性风险, 剂量-反应模型以急性中毒致死概率表示; 对于慢性风险, 非致癌效应风险的剂量-反应关系以参考浓度 (RFC) 表示 (吸入途径), 致癌效应风险的剂量-反应关系以化学致癌物吸入单位风险 (IUR) 表示^[8]。

(4) 风险评估: 对于急性风险, 利用急性中毒致死概率公式计算; 对于慢性风险, 非致癌风险以危害指数 HI (Hazard Index) 表示, 利用公式计算致癌超额风险, 并对风险评估过程中的不确定性采用 Crystal Ball 软件进行 Monte Carlo 模拟。

3. 研究对象简介

选取某大型化工企业苯乙烯装置作为苯职业暴露健康风险评估的研究对象。生产工艺为由苯和乙烯合成乙苯, 再脱氢生产苯乙烯, 年产 50 万 t 苯乙烯。

该企业苯乙烯装置实行四班两运转制, 每班工作 12h, 连续运行。苯乙烯装置现生产定员 52 人, 主要岗位外操工 32 人, 内操工 20 人。

本研究对象苯乙烯生产采用传统工艺乙苯催化脱氢生产苯乙烯, 生产的主要原料为乙烯、苯, 在各工艺单元内存在着大量的苯、乙烯、乙苯等有毒有害物质。因

此, 苯为苯乙烯生产的工作场所环境中存在的主要职业病危害因素。

4. 危害辨识

苯的急性毒作用主要对中枢神经系统, 急性苯中毒亦可引起造血系统的损害; 慢性影响主要作用于造血组织及神经系统^[9]。苯为确认人类致癌物, 已列入我国颁布的《职业病危害因素分类目录》、《高毒物品目录》, 苯中毒和苯所致白血病已列入《职业病分类和目录》。

5. 苯泄漏急性中毒事故定量风险评价

通过工艺流程分析, 大芳烃装置内的苯塔、苯储罐及苯输送管道中存在大量的高毒物质苯。如发生苯储罐等事故泄漏可造成苯的大量扩散, 在事故状态下, 作业人员存在接触有毒气体的可能, 极易造成人员急性中毒, 甚至死亡。

5.1 暴露评估

本文采用计算机模拟软件 ALOHA 计算苯泄露后空气中苯的浓度。

模拟泄露事故发生时的气象条件: 环境温度为 20 °C, 1 标准大气压, 风速为 4 m/s, 湿度 63 %, 风速测量点高度 10 m 高处, 云层覆盖度 3, 大气稳定度 B, 逆温层不存在。

模拟泄露事故场景: 苯储罐连接管道完全破裂导致苯泄漏。作业工人位于距离苯罐风向 200 m 处, 周围无遮蔽物。

苯储罐技术资料: 苯储罐露天布置, 苯储罐的设计温度为 50 °C、设计压力为 1atm、储罐直径为 20m, 高为 30m, 连接管道直径为 1m。

经模拟, 作业工人所在位置的苯浓度为 8350ppm。

5.2 剂量—反应评价

苯泄露急性中毒事故定量风险的剂量—反应关系以中毒致死概率 P 表示, 如公式 (1)^[12]所示。

$$P = 0.5 \times \left[1 + \frac{Y-5}{|Y-5|} \operatorname{erf} \left(\frac{|Y-5|}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (1)$$

P: 急性中毒致死概率; erf: 误差函数; Y: 概率变量, 如公式 (2)^[12]计算。

概率变量 Y 与接触毒物浓度及接触时间的关系如下:

$$Y = A' + B' \ln(c^n t) \quad (2)$$

A', B', n': 毒物性质的常数, 经查询 CCPS 1999 U.S.Coast Guard^[11], 苯的 A' = -109.78, B' = 5.3, n=2; c: 接触毒物的浓度的数值, 单位为 ppm; t: 接触毒物的时间, 单位为分钟 (min)。

5.3 风险表征

化学毒物急性中毒事故致死的可容许风险水平为 1×10^{-3} ^[10]。如定量风险评价结果超过 1×10^{-3} , 即为不可容许的风险, 用人单位应首先采取减少化学毒物的生产/使用/储存/运输量的措施降低风险; 如定量风险评价结果不超过 1×10^{-3} , 即为可容许的风险, 用人单位应采取工程控制措施、劳动组织管理措施、个人防护措施、职业卫生管理措施、应急救援措施等, 尽可能控制并降低化学毒物急性中毒事故风险^[10]。

经模拟, 作业工人所在位置的苯浓度为 8350ppm, 假设工人在逃生前吸入该浓度苯 10min, 代入公式 (1) 和 (2) 得到该事故状态下苯泄露急性中毒致死概率如下所示:

$Y = -1.86, P = 3.49 \times 10^{-12}$, 低于化学毒物急性中毒事故致死的可容许风险水平为 1×10^{-3} , 属于可容许风险。用人单位应采取工程控制措施、劳动组织管理措施、个人防护措施、职业卫生管理措施、应急救援措施等, 尽可能控制并降低化学毒物急性中毒事故风险, 并采取应急疏散应对措施。

6. 苯慢性职业健康风险评价

6.1 暴露评价

(1) 工作场所空气中苯浓度检测

通过对 104 次测定的环境苯浓度值进行统计分析, 可知环境中苯浓度测量浓度范围为 0.1~19.2 mg/m³。利用 SPSS19.0 的单样本 Kolmogorov-Smirnov 检验功能, 将实际测量环境暴露数据进行检验, 结果表明,

苯浓度实际测量数据符合指数分布，该指数分布的期望为 3.67。详见表 1。

表 1 现场环境中苯浓度测量值数理统计分析 mg/m^3

	均值	最小值	最大值	中间值	标准差
统计结果	3.67	0.10	19.20	2.10	5.25

注：采用活性炭管进行采样，溶剂解吸-气相色谱法苯的最低检出浓度为 $0.06\text{mg}/\text{m}^3$ （采集 1.5L 空气样品）， $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ （采集 9L 空气样品）

(2) 平均日暴露量、终身平均日暴露量的计算

化学毒物非致癌效应的职业暴露风险，仅考虑呼吸暴露途径，暴露剂量通常以平均日暴露浓度（average daily concentration, ADC, mg/m^3 ）^[8]表示。

$$ADC = \frac{C \times ET \times EF \times ED}{AT} \quad (3)$$

C (chemical concentration in air): 化学毒物空气中浓度, mg/m^3 ; ET (exposure time): 每天的暴露时间, t/d; EF (exposure frequency): 每年接触有毒化学物质的暴露天数, d/年; ED (exposure duration): 接触有毒化学物质的工龄, 年; AT (averaging time): 平均暴露时间, $AT = ED \times 365 \text{ d/年} \times 24 \text{ h/d}$, h。

对于致癌效应通常用终生概率来描述的效应，计算化学毒物致癌效应的职业暴露风险，仅考虑呼吸暴露途径，暴露剂量通常以职业暴露的终生平均日暴露量（lifetime average daily concentration, LADC）来表示^[8]，将终生时间 LT (lifetime) 代替平均时间 AT 可得到 LADC 的计算式：

$$LADC = \frac{C \times ET \times EF \times ED}{LT} \quad (4)$$

LT: 终身总时数，通常以 70 年总时数 613200 计算，h。

暴露发生的时间用于确定暴露为急性、亚慢性还是慢性。对于暴露时间 ≤ 7 年为亚慢性暴露， > 7 年则为慢性暴露^[13]。本文此章节重点研究长期慢性暴露于苯造成的健康效应。

对本苯乙烯装置工人的职业暴露情况进行分析，各参数取值见表 2。将上述参数代入公式 (3) 和 (4) 得到外操工苯暴露的平均日剂量 ADC 与终身平均日剂量 LADC。见表 3。

表 2 暴露参数取值情况

岗位	C	ET	EF	ED	AT	LT
外操工	$0.1 \sim 19.2 \text{ mg}/\text{m}^3$	2 h/d	182d/年	25 年	$25 \text{ 年} \times 365 \text{ d/年} \times 24 \text{ h/d}$	$70 \text{ 年} \times 365 \text{ d/年} \times 24 \text{ h/d}$

*: 假设作业工人在苯作业岗位 25 年；进行职业健康风险评估时，USEPA 建议平均寿命假设为 70 年。

表 3 ADC 与 LADC 计算结果 mg/m^3

暴露剂量	均值	最小值	最大值	中间值
ADC	0.15	0.004	0.80	0.087
LADC	0.054	0.001	0.28	0.031

6.2 剂量-反应评价

非致癌效应风险的剂量-反应关系以参考浓度 (RfC) 表示 (吸入途径)^[8]。参考浓度表示暴露于有毒化学物质的浓度，低于此值时对机体整个生命周期都不会产生毒害作用。致癌效应风险的剂量-反应关系以化学致癌物吸入单位风险 (IUR) 表示^[8]。

查询 EPA 的 IRIS 数据库可知^[14]，对于苯的非致癌效应，苯导致淋巴细胞计数减少这一非致癌效应的参考浓度为 $3 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$ ；对于苯的致癌效应，苯导致白血病的吸入单位风险为 $2.2 \times 10^{-6} \sim 7.8 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ 。

6.3 苯职业暴露非致癌效应风险

非致癌风险通常用危害指数 HI (Hazard Index) 描述，定义为由于暴露造成的平均日暴露浓度 (mg/m^3) 与参考浓度 (RfC) 的比值。

$$HI = \frac{ADC}{RfC} \quad (5)$$

HI > 1 ，对人体健康产生危害的风险不可接受；相反，则可接受。

将暴露评价中得到的苯乙烯装置外操工苯的平均日暴露浓度 ADC，代入公式 (5) 计算危害指数 HI，利用水晶球软件求得外操工暴露于苯的非致癌效应——导致淋巴细胞计数减少的危害指数 HI 的概率分布，如表 4。

表 4 外操工苯暴露 HI 统计分析

均值	最小值	最大值	中间值	高于 1 的百分比
5.23	0.14	26.44	3.86	84.65

利用水晶球软件可以得到 HI 值累积概率分布、HI 值均高于安全阈值 1 的概率值、

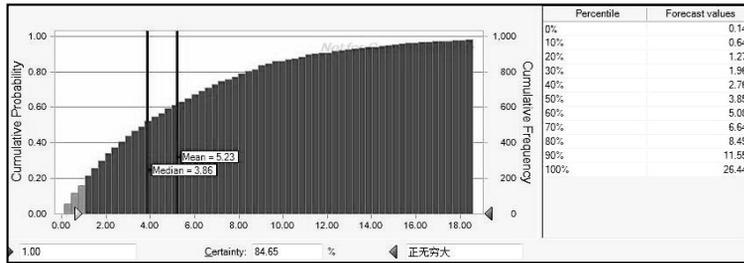


图 1 外操工苯暴露非致癌效应危害指数 HI 的累积概率分布图及各百分位数对应的 HI 值

6.4 苯职业暴露致癌效应风险

吸入苯导致白血病的超额风险的公式为:

$$Risk_{tumor} = LADC \times IUR \quad (6)$$

EPA推荐化学致癌物超额风险的可接受风险水平为 1.0×10^{-4} [15]。当 $HI > 1$ 时表明非致癌风险不可接受，当 $Risk_{tumor} > 1.0 \times 10^{-4}$ 时表明致癌风险不可接受，首先采取工程技术控制措施，将风险控制并降低到可接受风险水平以下[15]。

将暴露评价中得到的苯乙烯装置外操工苯的终身平均日暴露浓度LADC，代入公式(6)计算苯职业暴露致癌风险，利用水晶球软件求得外操工暴露于苯的致癌效应

各百分位数对应的 HI 值。如图 1 所示。84.65%的情况下暴露于苯的非致癌效应危害指数 HI 高于安全阈值 1，将导致淋巴细胞计数减少的不利健康效应。

——导致白血病的超额风险 $Risk_{tumor}$ 的概率分布。如表5所示。

表 5 外操工苯暴露导致白血病的超额风险统计分析

均值	最小值	最大值	中间值	高于 1.0×10^{-4} 的百分比
2.66×10^{-4}	5.0×10^{-6}	1.67×10^{-3}	1.85×10^{-4}	69.37

利用水晶球软件可以得到苯致癌超额风险 $Risk_{tumor}$ 累积概率分布、 $Risk_{tumor}$ 值均高于可接受风险 1.0×10^{-4} 的概率值、各百分位数对应的 $Risk_{tumor}$ 值，如图 2 所示。69.37%的情况下暴露于苯导致白血病的超额风险超过了可接受风险水平。

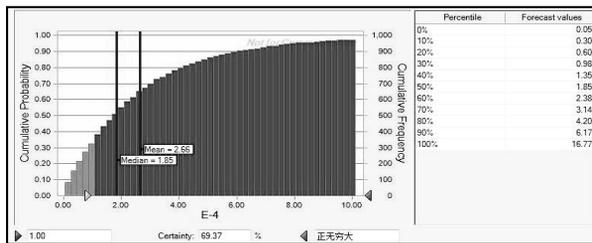


图 2 外操工苯暴露导致白血病超额风险的累积概率分布图及各百分位数对应的风险值

7. 结论与讨论

由风险表征结果可以看出，本文设置的苯储罐泄漏的事故状态下，急性中毒事故致死概率为 3.49×10^{-12} ，低于可接受风险水平 1.0×10^{-3} ，风险可接受；该苯乙烯装

置外操工84.65%的情况下暴露于苯的非致癌效应危害指数HI高于安全阈值1，69.37%的情况下暴露于苯导致白血病的超额风险超过了可接受风险水平 1.0×10^{-4} ，风险不可接受，需要采取相应的风险应对措施，

降低工人职业健康风险。针对该装置作业工人苯暴露健康风险结果，在今后的风险管理中，风险的优先控制对策应首先采取工程技术控制措施，加强工艺设备的密闭性，防止跑冒滴漏。

提醒企业不要忽略正常工况下苯对作业工人长期低浓度职业暴露下的健康风险，尤其是苯毒物的致癌风险。在目前采取的各项防护措施基础上，加强其劳动组织管理、个人防护、职业健康监护、培训等职业卫生管理控制措施，尽可能降低化学致癌物接触水平。

本文阐述的风险评价方法可以定量表示工人暴露于化学毒物的职业健康风险。该方法可以定量评估对人体有害的职业暴露危险源，提供工人非致癌效应危害指数、致癌效应超额风险的概率数据，为我国职业伤害的预防和管理提供科学依据。

致谢

本研究得到了天津市科技支撑计划重点项目（13ZCZDSY02300）的资助。

参考文献

- [1] 胡世杰, 郑倩玲, 黄振烈等. 广东省职业性苯所致白血病发病特征与防治对策. 中国职业医学, 2013, 40(6): 511-514.
- [2] 陈可欣, 何敏, 董淑芬, 等. 天津市白血病 20 年流行状况调查. 中国肿瘤临床. 2004, 31(11): 624- 630.
- [3] 黄德寅. 张倩. 刘茂. 苯作业职业暴露评估与致癌风险模拟. 中国工业医学杂志, 2011, 24(3): 163-167.
- [4] Li M Y, Huang D Y, Liu M. MCSim-based occupational health risk assessment on benzene. Journal of Risk Analysis and Crisis Response, 2013, 3(3): 135-145.
- [5] ZZhang Q, Huang D Y, Liu M. Internal exposure simulation based on exposure related dose estimating model. Journal of Risk Analysis and Crisis Response, 2013, 3(4):175-184.
- [6] Zhang Q, Huang D Y, Liu M. Study on risk evaluation based on occupational exposure evaluation and carcinogenic risk simulation. Journal of Risk Analysis and Crisis Response, 2014, 4(4): 228-232.
- [7] Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health, Commission on Life Sciences, National Research Council. Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process, Washington, D.C.: National Academy Press, 1983:19-21.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment), EPA-540-R-070-002, 2009.
- [9] 夏元洵. 化学物质毒性全书[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991: 328.
- [10] Health and Safety Executive. Reducing Risks, Protecting People- HSE's Decision Making Process. Norwich: HSE Books, 2011: 44.
- [11] Center for Chemical Process Safety (CCPS). Guidelines for Consequence Analysis of Chemical Releases. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999
- [12] (美) 克劳尔 (Crowl, D.A.), (美) 卢瓦尔 (Louvar, J.F.) 著; 蒋军成译. 化工过程安全理论及应用第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [13] U. S. EPA. A review of the reference dose and reference concentration processes, EPA /630/P-02/002F. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, 2002.
- [14] U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) [DB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/>, 2016.
- [15] National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH Chemical Carcinogen Policy, DHHS (NIOSH) Publication No. 2017-100, July 2017.