

有毒气体危害区域划分之临界浓度标准研究^{*}

崔 辉¹, 徐志胜¹, 宋文华², 胡卫萱²

(1. 中南大学 防灾科学与安全技术研究所, 湖南 长沙 410075;

2. 天津理工大学 环境科学与安全工程学院, 天津 300191)

摘 要: 通过研究毒物伤害准则进而界定有毒气体危害浓度, 对有毒气体泄漏扩散后的危害区域进行分级划分, 以采取相应的防护措施, 最大限度的即时有效的减轻有毒气体对人员的伤害。最后, 以氯为例, 对比其在不同伤害准则下危害区域划分临界浓度标准值, 数值差别较大, 因此在使用时应根据实际情况加以判断, 选择最适当的标准来划分危害区域。

关键词: 有毒气体; 毒物浓度伤害准则; 毒物浓时积准则; 毒负荷准则; 危害区域; 氯

中图分类号: X51; R136.3⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-811X(2008)03-0080-05

随着世界经济和科学技术的迅速发展, 各种重大毒性灾害接连发生, 毒性灾害具有恶性突发与群发性、毒性与次生性、社会性与世界性等特点^[1], 不仅造成大批人员的伤亡, 环境污染及生态破坏, 有些毒性灾害甚至引起国际争端, 全球震惊, 社会不安。因此, 毒性灾害及其应急处置成为当今世界各国政府和国际社会关注的热点问题之一^[2]。

有毒气体泄漏初期密集在泄漏源周围, 直接影响现场人员, 随后由于环境温度、地形、风力和湍流等影响气云漂移、扩散, 浓度减小, 扩散范围变大, 形成不同程度的危害区域。为了预测中毒事故后果的潜在危害区域, 必须界定恰当的危害边界值, 即在什么浓度范围内人员必须立即疏散并采取防护措施, 什么浓度范围内人员只需要采取就地防护措施即可, 以期最大限度的即时有效的减轻有毒气体对人员的伤害。

适当的毒物伤害准则是界定有毒气体危害浓度前提条件, 目前毒物的伤害准则主要有2种, 毒物浓度伤害准则和毒物浓度-时间伤害准则。

1 毒物浓度伤害准则

毒物浓度伤害准则规定了有毒物质的临界浓度值, 只有毒物浓度高于某一临界浓度值时才会造成人员伤害, 否则, 即使长期接触也不

会对人员造成伤害, 这一临界浓度值也称为浓度阈值。

在临界浓度值的判定指标方面各国法律法规规定的容许浓度标准及参考容许浓度有很多, 如: 美国政府工业卫生学家会议 (ACGIH) 制定的阈限值 (TLVs); 美国职业安全与健康管理局 (OSHA) 制定的允许暴露浓度 (PELs), 具有法律效力, 其值与 ACGIH 的 TLV-TWAs 很相似; 美国国家研究理事会 (NAS) 总结出多种化学物质的应急暴露防护水平 (EEGLs) 和短时间公共应急防护水平 (SPEGLs); 美国职业安全与健康国立研究所 (NIOSH) 制定的立即威胁生命和健康浓度 (IDLH); 我国也规定了职业接触限值 (OEL), 化学因素的职业接触限值可分为时间加权平均容许浓度 (PC-TWA)、最高容许浓度 (MAC) 和短时间接触容许浓度 (PC-STEL) 3类^[3]。以上各浓度阈值主要适用于职业性暴露场所, 注重的是毒物对人体的长期慢性影响, 如生产车间等, 而不适用毒物浓度大、影响时间短的事故性泄漏, 针对这种急性中毒情况, 可使用简单的方法建立毒物浓度标准。目前应用较多的是美国工业卫生协会 (AIHA) 制定的应急反应计划指南 (ERPGs)^[4], 其中规定了3种浓度 (ERPG-1、2、3) 来表述暴露程度。

当 ERPGs 不适当或数据不足时可参照 Douglas K. Craig 等^[5]提出的备选临界浓度标准的层次结构 (表1) 依次选用各种临界浓度值。

^{*} 收稿日期: 2007-11-06

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2002BA803804)

作者简介: 崔辉 (1977-), 女, 河北邯郸人, 讲师, 博士研究生, 主要从事城市防灾减灾工程研究. E-mail: cuihui2000@126.com

表 1

备选临界浓度标准层次结构

| 基本标准 | 备选标准 | 来源 | 基本标准 | 备选标准 | 来源 | 基本标准 | 备选标准 | 来源 |
|--------|-------------|------------|--------|---------------------|--------------------|--------|-------------------------|-----------------------|
| ERPG-3 | | AIHA 1999 | ERPG-2 | | AIHA 1999 | ERPG-1 | | AIHA 1999 |
| | EEGL(30min) | NAS 1985 | | EEGL(60min) | NAS 1985 | | PEL-STEL | CFR29; 1910. 1000 |
| | IDLH | NIOSH 1997 | | LOC | EPA 1987 | | TLV-STEL | ACGIH 1999 |
| | | | | PEL-C | CFR 29; 1910. 1000 | | REL-STEL ^a | NIOSH 1997 |
| | | | | TLV-C | ACGIH 1999 | | WEEL-STEL ^a | AIHA 1999 |
| | | | | REL-C ^a | NIOSH 1997 | | OTHER-STEL ^a | e. g. German, Russian |
| | | | | WEEL-C ^a | AIHA 1999 | | TLV-TWA × 3 | ACGIH 1999 |
| | | | | TLV-TWA × 5 | ACGIH 1999 | | | |

2 毒物浓度 - 时间伤害准则

该准则认为人员是否受到伤害及受到伤害的程度取决于毒物浓度与接触时间两个参数。目前有 2 种方法表示毒物浓度和接触时间的关系。

2.1 毒物浓时积准则 (Haber 准则) ^[6,7]

有毒气体经呼吸道吸入作用时, 其毒性大小常用两个数据表示: 一是引起中毒的染毒空气浓度 C ; 二是人员未戴呼吸道防护器材在染毒空气中呼吸的时间, 称为暴露时间 t 。毒性大小可用这 2 个数据的乘积浓时积 (Ct 值) 表示。

Ct 值是一种阈值, 小于此值时不引起中毒, 只有等于或大于此值时才引起中毒, 具体地说, 某一物质在浓度 C 时, 人员暴露 t 时间以上能引起中毒, 或人员在某一物质的染毒空气中暴露 t 时间, 在染毒空气浓度 C 以上时能引起中毒。 Ct 值可看作一常数, 它取决于毒剂种类、个体差异和中毒条件。然而这一常数只适用于暴露时间较短的情况下。在暴露时间较长或毒剂浓度很低时, 测得的致死浓时积往往偏高, 特别是那些易于排出体外或体内易于失去毒性的毒物更是如此。浓时积 Ct 值没有考虑到暴露时间内人员的呼吸状况。众所周知, 人员在运动时的肺通气量比在安静时大得多。因此, 在浓度 C 的染病空气中暴露时间 t , 活动时吸入的毒剂量比静止时大得多。换言之, 达到同一伤害程度的毒害剂量, 在单位时间内活动状态比在静止状态时小得多。

按毒害程度的不同可分成若干等级, 常用的分级有: ①致死浓时积, 能使 50% 左右人员死亡的浓时积称半致死浓时积, 以 LCt_{50} 表示; ②失能浓时积, 能使 50% 左右人员丧失能力而未引起死亡的浓时积, 以 ICt_{50} 表示; ③中毒浓时积, 能使

50% 左右人员中毒的浓时积, 以 PCt_{50} 表示。

2.2 毒负荷准则

毒物对人员的伤害程度还可使用毒负荷 (Toxic Load) 衡量^[6,7], 它是毒物浓度和接触时间的函数, 其表达式为:

$$TL = kC^n t^m, \quad (1)$$

式中: TL 为毒负荷 ($\text{ppm} \cdot \text{s}$); k 为与靶剂量有关的系数 ($k \leq 1$); c 为毒物浓度 (ppm); t 为接触时间 (min); n 为修正系数, 反映毒物浓度在中毒效应中的作用; m 为修正系数, 反映接触时间在中毒效应中的作用。

毒负荷准则与浓时积准则的区别在于, 对不同的毒物, n 和 m 取不同值, 修正了 C 或 t 对人员伤害的影响, 但并没有改变量纲的含义, 与浓时积类似, 人体对某一毒物的致死毒负荷几乎也是一个常数。

2.3 暴露时间的确定

任意时刻有毒气体的浓度可利用扩散模型等计算得到, 而接触时间则依据下述原则确定。

(1) 瞬时泄漏 人在毒气云中的暴露时间等于浓度大于人的最大忍受浓度的毒气云经过时间。

(2) 连续泄漏 在泄漏源周围人员无任何准备的情况下, 人在毒气云中的暴露时间等于毒气泄漏持续时间。

(3) 连续泄漏 如果泄漏源周围人员经过化学事故防护教育, 接到报警后能采取有效防护措施或转移到安全地带, 可按事故发生到采取安全防护措施或疏散进入安全区所需时间确定人在毒气云中的暴露时间。

接触时间取决于泄漏量、泄漏速度、泄漏持续时间和人的行为。历次毒物泄漏事故证明^[8], 造成严重伤害的人群接触高浓度的时间一般不超过 30 min, 因为在这段时间里人员可以逃离现场或

采取保护措施。事故的全部影响时间大多在 60 min 之内,愈近泄漏源浓度越高、伤亡越严重。为便于比较,“致死区”和“重伤区”的最长接触时间假定为 30 min;“轻伤区”由于覆盖面积大,疏散困难,最长接触时间假定为 60 min;“吸入反应区”由于浓度较低,人们尚能忍受,接触时间不限。

3 危害区域划分

3.1 依据毒物浓度伤害准则划分危害区域

根据毒物浓度伤害准则的 ERPGs 的规定及备选层次结构,可得到如下的危害区域的划分方法:

(1) ERPG-1 人员暴露于有毒气体环境中约 1 h,除了短暂的不良健康效应或不当的气味之外,不会有其它不良影响的最大容许浓度。在此范围之内应视为冷区,监测或估算数值低于毒性化学物质浓度 ERPG-1 或未达危害浓度时,不进行疏散动作。

(2) ERPG-2 人员暴露于有毒气体环境中约 1 h,而不致使身体造成不可恢复的伤害的最大容许浓度。在此范围之内应视为暖区,监测或估算数值超过毒性化学物质浓度 ERPG-2,则发布警戒管制区及疏散警报,或做适当的就地避难;当监测或估算数值介于毒性化学物质浓度 ERPG-1 与 ERPG-2 之间时则发布警戒管制区及就地避难警报。管制区范围,严格限制、禁止民众进入并进行居家避难或疏散撤离。

(3) ERPG-3 人员暴露于有毒气体环境中约 1 h,而不致对生命造成威胁的最大容许浓度。在此范围之内应视为热区、禁区,监测或估算数值超过毒性化学物质浓度 ERPG-3,则发布疏散警报,并执行必要的强制疏散,并执行出入管制。依据 ERPGs 进行的区域划分如图 1^①:

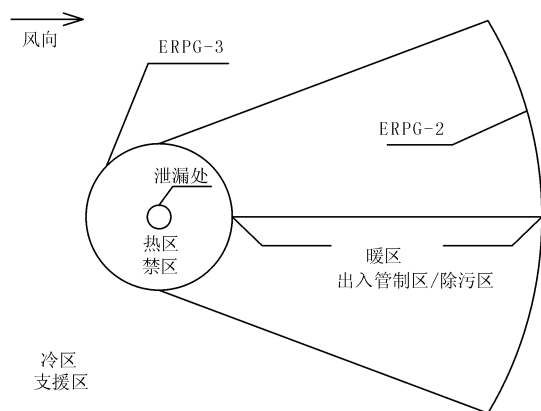


图 1 有毒气体危害区域划分示意图

预报及警报的解除也是依据 ERPGs 值,应急救援指挥中心依据环保单位于现场以监测设备监测值低于 ERPG-1、且持续 10 min 后或经评估没有危害时,适时解除疏散管制区^①。

3.2 依据毒物浓度-时间伤害准则划分危害区域

危害区域可划分为致死区、重伤区和轻伤区。

(1) 致死区 位于该区内的人员无防护并未及时撤离,中毒死亡的概率在半数以上,应该优先采取避难措施。

(2) 重伤区 位于该区内的人员将蒙受重度或中度中毒,须住院治疗,个别中毒死亡。

(3) 轻伤区 本区内大多数人员有中度、轻度中毒或吸入反应症状,经门诊治疗即可康复。

3.2.1 毒物浓时积

各危害区域的边界线可根据各种有毒气体的毒害浓时积大小通过计算确定,致死区可根据半致死剂量 LCt50 确定,重伤区可根据半伤害剂量 ICt50 确定,轻伤区可根据半中毒剂量 PCt50 确定。

3.2.2 毒物负荷

王樟龄等^[9]在致死区选择使 5% 实验动物死亡的毒负荷,由 LC5 推导,而 LC5 可以在求半数致死浓度的“浓度-死亡率”曲线中查出。重伤区选择使 1% 实验动物死亡的毒负荷,由 LC1 推导,它同样从浓度-死亡率曲线中查到 LCt1 值,进而按毒负荷表达式求出 1% 动物致死的毒负荷;轻伤区边界浓度根据可引起人类轻度中毒的浓度推算。

我们结合王樟龄划分方法并利用利用概率函数形式确定各危害区域的边界毒负荷,通过限定了各区人员的最长接触时间,则可根据 TL 表达式确定出各危害区域的边界浓度。

中毒事故的概率函数一般式为^[10]:

$$Pr = K_1 + K_2 \ln TL, \quad (2)$$

式中: Pr 为概率值; K_1 、 K_2 为取决于毒物性质的常数。

致死区可选择使 50% 实验动物死亡的毒负荷确定,重伤区可选择使 5% 实验动物死亡的毒负荷确定,轻伤区可选择使 1% 实验动物死亡的毒负荷确定。

4 氯的危害区域划分临界浓度标准实例

比较国内外关于氯泄漏后果预测所采用的危

① 胡帅经. 毒性化学物质灾害疏散避难作业原则[J]. 简讯, 2006, (26): 24.

害区域划分的方法, 结合本文的理论知识, 进行比较研究。氯的 ERPGs 数据来自文献[3], 毒物浓时积数据来自文献[11]。

氯的中毒概率函数表达式^[10]为 $Pr = 8.29 + 0.92 \ln C^{2.0} t$, 由概率与死亡百分率的换算表查出相应的概率 Pr 值, 并计算出相应的毒负荷及浓度值:

致死毒负荷 $C^{2.0} t = e^{\frac{Pr+8.29}{0.92}} = 2.718\ 28^{\frac{5+8.29}{0.92}} = 1\ 878\ 511$;

重伤毒负荷 $C^{2.0} t = 2.718\ 28^{\frac{3.36+8.29}{0.92}} = 314\ 894$;

轻伤毒负荷 $C^{2.0} t = 2.718\ 28^{\frac{2.67+8.29}{0.92}} = 149\ 192$ 。

另外, 在王樟龄, 等^[12]的《有毒气体和蒸气泄漏事故的危险度预测》一文中直接给出了氯的致死区浓度 100 ppm 和重伤区浓度 45 ppm。徐志胜, 等^[13]在液氯钢瓶泄漏中毒事故危险性定量分析中通过比较死亡百分率为 50% 时浓度与半数致死浓度 LC50, 选定氯的致死区浓度为 523 ppm。

氯在各伤害准则下的危害区域划分临界浓度标准总结见表 2。

表 2 各伤害准则下的氯的危害区域划分临界浓度标准

| | | ERPGs | | | |
|-----------|-----|---------------|-----------|-------------------------|-------------------|
| | | 危害区域划分 | 分级 | ppm | |
| 浓度伤害准则 | 禁区 | | ERPG-3 | 20 | |
| | 暖区 | | ERPG-2 | 3 | |
| | 冷区 | | ERPG-1 | 1 | |
| | | 危害区域划分 | 浓时积 | 浓度 | |
| | | | 分级 | mg · min/m ³ | mg/m ³ |
| 毒物浓时积准则 | 致死区 | LCt50(30 min) | 6.4 | 0.213 | 0.067 2 |
| | 重伤区 | ICt50(30 min) | 3.2 | 0.107 | 0.033 8 |
| | 轻伤区 | PCt50(60 min) | 0.48 | 0.008 | 0.002 5 |
| | | 危害区域划分 | 毒负荷 | 浓度 | |
| | | | 分级 | ppm ² · min | ppm |
| 浓度-时间伤害准则 | 致死区 | 致死毒负荷(30 min) | 1 878 511 | 250 | 100 |
| | 重伤区 | 重伤毒负荷(30 min) | 314 894 | 102 | 45 |
| | 轻伤区 | 轻伤毒负荷(60 min) | 149 192 | 49 | - |

5 讨论

对比氯的各种危害区域划分实例值可知, 各个危害区域划分在不同伤害准则下的临界浓度数值差别较大, 主要因为不同的标准是基于不同的原理和方法, 这些标准在某些地方会出现不一致的情况, 在使用时应根据实际情况加以判断, 选择最适当的标准来判定危害区域。目前国际上较为公认的划分依据是毒物浓度伤害准则下的 ERPGs 数据, 当该数据不适当或数据不足时参照备选浓度标准的层次结构依次选用其他临界浓度值, 该方法简单、易行, 可基本满足在中毒事故预测、风险评价及应急策划等要求; 而毒物浓度-时间准则由于参数较多, 影响因素复杂, 各临界值缺乏的可靠的实验数据, 因而也带来了更多的不确定性, 使划分依据数值偏差。当然随着该准则的进一步研究, 以及更多可靠实验数据的支持, 适用性及准确性会逐渐加强。

参考文献:

- [1] 史志诚. 20 世纪全球重大毒性灾害及其历史教训[J]. 灾害学, 2002, 17(1): 77-78.
- [2] 史志诚. 当代世界 50 起重大毒性灾害初析[J]. 灾害学, 1995, 10(2): 73.
- [3] 刘铁民, 陈江, 张兴凯, 等. 安全生产管理知识[M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 2006: 216.
- [4] American Industrial Hygiene Association. The AIHA 2001 Emergency Response Planning Guidelines and Workplace Environmental Exposure Level Guides Handbook [M]. AIHA Press, Fairfax, VA, 2001.
- [5] Douglas K. Craig, Janet S. Davis, Doan J. Hansen. Derivation of temporary emergency exposure limits (TEELs) [J]. Journal of Applied Toxicology, 2000, (20): 11-20.
- [6] Frederick J. Miller, Paul M. Schlosser, Derek B. Janszen. Haber's rule: a special case in a family of curves relating concentration and duration of exposure to a fixed level of response for a given endpoint [J]. Toxicology, 2000, (149): 21-34.
- [7] Kenneth G. Brown, Gary L. Foureman. Concentration-time-response modeling for acute and short-term exposures [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005, (43): 45-54.

- [8] 左哲. 危险化学品泄漏事故应急救援辅助决策支持系统 [D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2005: 11.
- [9] 王樟龄, 付贵生, 夏龙君. 有毒气体泄漏扩散伤害分区的研究[J]. 职业卫生与应急救援, 1996, 14(3): 3-5.
- [10] 刘茂. 事故风险分析理论与方法[R]. 南开大学公共安全研究中心, 2006: 102.
- [11] 邢志祥. 有毒化学品事故潜在危险区的预测[J]. 劳动保护科学技术, 1999, 19(1): 59-61.
- [12] 王樟龄, 付贵生, 夏龙君. 有毒气体和蒸气泄漏事故的危險度预测[J]. 化工劳动保护: 工业卫生与职业病分册, 1995, 16(6): 263.
- [13] Xu Zhisheng, Cui Hui, Song Wenhua. Quantitative Poisoning Risk Analysis on Chlorine Leakage from Liquid Chlorine - containing Steel Cylinder[C]//Huang Ping. Process in Safety Science and Technology (vol. IV) Part B. Beijing: Science Press, 2006. 1319-1323

Study on Critical Concentration Criteria of Toxic Gas Hazardous Zones

Cui Hui¹, Xu Zhisheng¹, Song Wenhua² and Hu Weixuan²

(1. *Institute of Disaster Prevention Science and Safety Technology, Central South University, Changsha 410075, China*; 2. *Department of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China*)

Abstract: According to study on the toxicant harm criteria, hazardous concentration of toxic gas can be confirmed. Under these criteria, hazardous zones can also be graded, so as to take the corresponding protective measures, and maximize the injury and harm to human timely and effectively. The comparison of the critical concentration of chlorine hazardous zones under different criteria shows that values are different. So the most appropriate criteria to determine the hazardous zone should be judged in accordance with the practical situation.

Key words: toxic gas; toxic concentrations criteria; toxic concentration-time criteria; toxic dose guidelines; toxic load guidelines; hazardous zones; chlorine