

环境卫生基准(24)

钛

联合国环境规划署
国际劳工组织 合编
世界卫生组织



中国环境科学出版社

环境卫生基准(24)

钛

联合国环境规划署
国际劳工组织 合编
世界卫生组织

王菊 ~~林~~ 洪传 ~~德~~ 郑 ~~方~~ 校

中国环境科学出版社

1991

United Nations Environment Programme
International Labour Organisation
World Health Organization
World Health Organization Geneva, 1984
Environmental Health Criteria 24
Titanium

环境卫生基准 (24)

钛

联合国环境规划署 国际劳工组织 世界卫生组织 合编

岳 麟 译

王菊凝 洪传洁 郑乃彤 校

责任编辑 张进发

•

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

河北遵化人民印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

•

1991年7月 第 一 版 开本 787×1092 1/32

1991年7月 第一次印刷 印张 1 3/4

印数 1—2 000 字数 38千字

ISBN 7-80010-906-2/X·484

定价: 1.40元

内 容 简 介

《环境卫生基准》由联合国环境规划署和世界卫生组织联合组织，有一些国家的有关专家按不同的化学物质组成专门小组编写。全套书分册出版，每册论述一种化学物质。

本书详细介绍了钛的生产、存在、化学性质、分析方法，以及对实验动物的作用、对人体健康的危害、生物体内的吸收与转归、容许标准和预防措施等。

本书可供环境保护、医疗卫生、劳动保护方面的科技工作者参考使用。

E-634109

中译本说明

联合国环境规划署和世界卫生组织联合主持出版的《环境卫生基准》(Environmental Health Criteria)是由世界一些国家的有关专家按不同化学物质组成专门小组编写并分册出版的。该书每册详细论述一种化学物质的理化性质、分析方法和用途,阐述该物质的不同浓度对人体和其他生物(禽畜、鱼类、农作物和其他果树、植物等)的作用,介绍该物质在大气、水、土壤等环境中和一些生物体内的浓度与代谢转化过程,以及中毒的临床症状、解毒方法、安全防护措施等,并提出在不同环境中的容许标准值。

该书汇集了评价化学物质与人体健康和各种生物体关系的大量资料,因此,它不仅是环境保护、医疗卫生、劳动保护等部门不可缺少的重要技术资料,也是从事农、林、牧、渔和海洋方面工作的环保工作者以及有关的科研、大专院校、工业设计和厂矿企业等单位必需的技术参考书。因此,我们大力支持该书中译本的出版,并将它推荐给读者。本书由郑乃彤同志组织译出并作最后校定,中译本中如有错误,欢迎批评指正。

国家环境保护局科技司

出版说明

本报告汇集了国际专家小组的集体见解，但并不代表联合国环境规划署或世界卫生组织的决定或有关政策。

本书采用的名称和陈述材料并不代表世界卫生组织秘书处对任何国家、领土、城市、地区或其权限的合法地位，或关于边界、分界线划定的任何意见。

凡提及某公司或某些制造商的产品，并不意味着他们已为世界卫生组织所认可或推荐、而优于其他未被提及的同类公司或产品的名称。除差错与疏忽外，凡专利产品名称均冠以大写字母，以示区别。

致《环境卫生基准》文献的读者

为使《环境卫生基准》文献中的资料尽量准确，虽已作了很大努力，按时出版，但是错误是难免的，而且今后还可能再出现。为了《环境卫生基准》文献读者的利益，诚恳地希望将发现的任何错误通知瑞士日内瓦世界卫生组织环境卫生处，以便将它载入以后的出版物中。

此外，衷心要求与《环境卫生基准》文献有关的专业领域的专家，将有关的已出版而被遗漏的重要文献通知世界卫生组织秘书处，这些文献可能会有助于改变接触所研究的环境因子对健康危害的评价，以便在修改或重新评价《环境卫生基准》文献的结论时考虑采纳这些资料。

目 录

钛的环境卫生基准	(1)
1 摘要和对今后研究的建议	(2)
1.1 摘要	(2)
1.1.1 性质和分析方法	(2)
1.1.2 来源和用途	(3)
1.1.3 环境水平和接触	(3)
1.1.4 化学生物动力学和代谢	(4)
1.1.5 对实验动物和人的影响	(4)
1.1.6 健康危害评价	(6)
1.2 进一步研究的建议	(6)
2 性质和分析方法	(7)
2.1 物理化学性质	(7)
2.2 分析方法	(8)
2.2.1 空气分析	(9)
2.2.2 水分析	(11)
2.2.3 食品分析	(12)
2.2.4 生物材料分析	(12)
3 环境污染来源	(13)
3.1 自然存在	(13)
3.2 工业生产	(14)
3.3 钛的用途	(18)
3.4 废物处理	(20)
4 环境水平和接触	(20)
4.1 空气、土壤、水和其它介质中的水平	(20)
4.1.1 空气	(20)

4.1.2	土壤和沉积物	(21)
4.1.3	水	(22)
4.1.4	植物	(23)
4.1.5	食品	(23)
4.2	职业接触	(24)
4.3	化妆品和药品应用	(25)
4.4	人通过环境介质接触的估计	(26)
5	化学生物动力学和代谢	(27)
5.1	吸收、分布和排泄	(27)
5.1.1	动物试验	(27)
5.1.2	人体研究	(29)
5.1.3	生物半减期	(31)
6	对动物的影响	(32)
6.1	急性毒性	(32)
6.2	亚急性毒性	(33)
6.3	长期毒性	(36)
6.4	致突变性	(37)
6.5	致癌性	(37)
6.6	致畸性和对生殖的影响	(39)
7	对人的影响——临床和流行病学研究	(40)
7.1	临床研究	(40)
7.2	流行病学研究	(42)
8	对人健康危害的评价	(43)

钛的环境卫生基准

为了推动1972年斯德哥尔摩联合国人类环境会议，响应世界卫生大会的决议（WHA23.60，WHA24.47，WHA25.58，WHA26.68）和联合国环境规划署管理委员会的建议（UNEP/GC/10，1973年7月3日），1973年发起了一个环境污染对健康影响的联合评价规划。这个规划，称为世界卫生组织环境卫生基准规划，在联合国环境规划署环境基金会的支持下完成了。1980年环境卫生基准规划与国际化学品安全规划（IPCS）进行了合作。环境卫生基准规划产生了一系列有关基准的文件。

本书的第一稿是由L. Fishbein（美国，亚利桑那州，杰弗逊市食品与药物管理局的国立毒理学研究中心）起草的。钛的环境卫生基准工作组对该稿进行了评论，后由H. Norman博士（芬兰，赫尔辛基职业卫生研究所）进行了重新修订。最后于1982年3月将修订稿给工作组成员传阅，征求意见。

秘书处感谢H. Norman博士对最后稿的准备工作 and 科学学校订所给予的帮助。

本书主要根据参考文献所列的原作。不过还引用了一些综述钛对健康影响的出版物，包括Berlin和Norman（1979），Browning（1969），CEC（1974），Katari等（1977），Lynd和Hough（1980），Schroeder等（1963），Stamper（1970），Stokinger（1963），美国环境保护局

(1973), Valentin和Schaller (1980) 以及Vinogradov (1959)。

世界卫生组织环境卫生基准规划的详细材料(包括文件中所用的某些词的定义)可参见环境卫生基准规划的总的介绍,与汞的环境卫生基准文件(日内瓦,世界卫生组织环境卫生基准1——汞)一起公布,现有重印本。

* * *

美国卫生福利部根据与美国环境卫生科学研究所(北卡罗来纳,研究三角公园——一个国际化学品安全规划领导机构)的协议,对本基准文件的准备和编写提供了部分财政支援。

1 摘要和对今后研究的建议

1.1 摘 要

1.1.1 性质和分析方法

钛为灰色金属,原子数22,相对原子量47.9。有强抗腐蚀性,在粉末和尘粒状态时高度易燃易爆。最常见的钛氧化物是四价的,也有三价和两价的。钛有阳离子状态(如氯化钛、磷酸钛和硫酸钛)和阴离子状态(如钛酸钙、钛酸铁和钛酸钠)。金属钛、二氧化钛和四氯化钛都是工业中广泛使用的化合物。

测定各种介质中钛的分析方法种类很多。食品和水中的钛的分析用光谱法和光度法。空气中钛的测定广泛采用X线荧

光法和中子活化法。生物样品、食品和水中钛的测定用火质谱法。钛不易雾化，易形成耐火的氧化物，从而影响用原子吸收法进行测定。用原子吸收法（AAS）测定空气中钛的检出限约为 0.07 微米/米³。用X线荧光法测定空气钛的检出限能达 0.011 微米/米³，据报道人体组织样品分析检出限为 0.3 毫克/公斤，空气和水中钛的测定还能用质子诱导X线发射光谱法。

1.1.2 来源和用途

钛在地壳中广泛分布，为第九位最大丰度元素。金属钛主要用于航空工业和生产高强度抗腐蚀合金。由于它的抗腐蚀性还可用作化学工业中的衬层材料。二氧化钛在绘画、搪瓷、塑料、化妆品和食品着色剂中作为白色颜料使用。在切割工具的生产中碳化钛很重要。在含钛催化剂生产中四氯化钛一般是中间产品，且用于合成有机钛化合物。

一般环境中钛的主要污染来源是矿物燃料的燃烧和含钛废弃物的焚化。职业环境接触主要产生于含钛材料、金属钛和二氧化钛的各种工序中。

1.1.3 环境水平和接触

由于钛对氧和其它元素有很大亲合力，所以在自然界它不是金属状态的。钛在地壳中的平均含量是 4400 毫克/公斤。在城市空气中钛的浓度多数低于 0.1 微克/米³，然而，也曾报道有超过 1.0 微克/米³的，特别是在工业区。在农村的空气中浓度更低。在工业环境的空气中可达数毫克/米³。饮用水中的钛一般较低，大约在 $0.5\sim 15$ 微克/升。据报道不同类型的食品中钛的含量极不相同。典型的膳食中含钛约为 $300\sim$

400微克/日，但也有的报道每日摄入量高达2毫克的。

1.1.4 化学生物动力学和代谢

缺乏有关钛通过呼吸道的吸收量的材料。钛能通过消化道吸收，但其吸收程度尚不清楚。人尿中钛的平均浓度约为10微克/升，假设每日摄入至少500微克，则根据尿钛浓度推算其吸收率约为3%。

一般肺中钛含量最高，其次是肾和肝。许多研究报道血中钛浓度约为0.02~0.07毫克/升。钛能穿过血脑屏障，还能通过胎盘到胎儿。似乎随年龄的增长钛在肺中蓄积，而不是在其它组织中。有两篇报道计算钛在人体的生物半减期各约为320天和640天。

被摄入的钛大部分未经吸收，而被排出。人尿中钛的排出率平均约为10微克/升。其它排出途径尚不清楚。

1.1.5 对实验动物和人的影响

尚没有材料证明钛是人和动物体的必需元素。

动物试验和对人的临床研究表明，骨骼和软组织能很好耐受植入物和假体（假牙、假肢等）中的钛。这表明钛无刺激性，能进行正常的伤口愈合，纤维组织能将金属包围，形成囊状物。用于制造皮肤用药和化妆品的二氧化钛、水杨酸钛、氧化钛和鞣酸钛等均未见任何有害作用。然而，接触各种钛的化合物可致不同程度的肺纤维变性。

在肺清除率研究中常用的一种对生物无作用的材料就是二氧化钛。在急性和亚急性毒理研究中未见二氧化钛对肺有任何有害作用。在某些试验中将大鼠和豚鼠暴露于二氧化钛灰尘中，有时发现肺组织有轻微纤维变性。然而，应当指出

在这些试验中动物接触的不单纯是二氧化钛，因此解释这种纤维变性，可能是同时伴有其它元素（如 SiO_2 ）的接触。长期接触二氧化钛的工人尸检未见任何纤维变性。这与某些接触二氧化钛灰尘的人群流行病学调查是一致的。有一篇观察到有纤维变性的报道，但可能是由于含硅酸铝覆盖物引起的，而不是二氧化钛。

用气管注入法给大鼠50毫克硝化钛，半年后致轻微纤维变性。在大鼠接触氧化钛、硼化钛和碳化钛的类似研究中，也发现有轻微纤维变性。目前缺乏人体接触钛的化合物的研究材料。

长期毒理试验表明，给从断奶到自然死亡的小鼠饮含可溶性钛（5毫克/升）的水，终生未见有明显影响。按不同等级给动物饲以二氧化钛（豚鼠0.6克/日，兔3克/日，猫3克/日和一只狗9克/日）390天，未见任何有害影响。少数材料报道钛及其化合物有全身影响。气管注入法给大鼠50毫克氢化钛，导致心肌、肝、肾营养不良性病变。给大鼠硼化钛和碳化钛后也可见类似影响。

经两小时吸入四氯化钛的水解产物（钛化合物加盐酸）的小鼠试验表明，死亡率与投予的剂量有关。

在事故中工人接触了溅出的四氯化钛，以及接触钛酸和氯氧化钛的气溶胶后，引起留有瘢痕的皮肤灼伤和上呼吸道粘膜充血，随后形成瘢痕和导致喉部狭窄。事故性接触液体四氯化钛（后来被洗掉）引起皮肤严重灼伤，这是由于四氯化钛和水反应引起放热所致。

给大鼠注射金属钛或悬浮于三辛偶姻（trioctanoin）中的钛省（二茂钛titanocene），在注射部位发生纤维肉瘤，这是迄今所报道的钛仅有的致癌作用。

在大鼠的三代试验中饮水含草酸钾钛 5 毫克/升。结果存活到第三代的动物数明显减少。

1.1.6 健康危害评价

一般居民接触钛的主要途径是消化道，吸收很少。现有资料（关于环境中钛及其化合物的存在和毒性）表明一般居民当前的接触水平不存在对健康发生危害问题。在职业环境中，接触是通过吸入钛，存留于肺中。对各种钛化合物的剂量-效应和剂量-反应相关关系均尚未建立。

机体组织对外科移植所用的金属钛能很好耐受。用于生产化妆品、药剂和食品的钛的化合物（如二氧化钛、水杨酸钛和鞣酸钛）均未见有任何有害作用。

各种动物与人体的研究表明，吸入二氧化钛时无生物作用。由于接触各种含钛粉尘而出现的轻微纤维化，可能是由于同时接触了其它成分所引起的，而不是由于二氧化钛本身。

根据动物试验，硝化钛、氢化钛、碳化钛和硼化钛都可能致纤维化作用。还观察到这些化合物能致肝和肾的营养性障碍。四氯化钛可引起皮肤灼伤和对粘膜与眼睛有强烈刺激。给大鼠肌肉注射粉末状金属钛时能致纤维肉瘤和淋巴肉瘤，但是尚无材料证明钛能使人致癌。

进行了三代大鼠的试验，表明投予可溶性钛时能干扰动物繁殖。尚未报道钛有致畸作用。

1.2 进一步研究的建议

没有足够的关于钛的资料能用来估计一般居民通过各种

介质所接触到的实际接触量。尚未确定其剂量-效应与剂量-反应关系，因此建议应进一步在下述几方面提供更多的资料。

- (a) 环境方面。在大气和职业环境中尘粒大小的分布。
- (b) 代谢方面。包括代谢机理在内的代谢平衡研究。
- (c) 毒理学方面。各种类型含钛尘粒的影响，要考虑到晶格 (Crystal lattices) 的差异；在长期和短期试验中钛的化合物(如硝化钛、氢化钛、硼化钛和碳化钛)的作用。
- (d) 职业方面。接触四氯化钛和有机钛化合物的影响。

2 性质和分析方法

2.1 物理化学性质

钛的原子数22，相对原子量47.90，密度在20℃时为4.507克/厘米³，它是一种银灰色金属，在周期表中属第四组，且是第一个过渡系列中的一个元素。钛具有金属和非金属的特性。最常见的氧化状态是四价的（钛化合物），但也有三价的（亚钛化合物）和两价的，还有氧化型的，如钛氧基氯化物 (TiOCl₂)。钛的金属性质表现在钛的化合物中（氯化钛、磷酸钛、硫酸钛和硝酸钛），而非金属特性表现在一系列钛盐中，如钛酸钙、钛酸铁和钛酸钠。四价钛化合物很容易水解为二氧化钛 (Stamper, 1970; ACGIH, 1973; Weast, 1980)。

金属钛对很多试剂（如浓硝酸、5%硫酸和海水）具有高度抗腐蚀性。钛粉末极易自燃，熔融的钛在空气中燃烧。

表 1 钛及其化合物的理化性质

化 合 物	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶 解 性	
			溶 解	不 溶 解
钛 (Ti)	1660 ± 10	3297	稀 酸	冷、热水
-二氧化钛 (TiO ₂)	1830~1850	2500~3000	碱、硫酸	冷、热水
-四氯化钛 (TiCl ₄)	-25	136.4	冷水、酒精、 稀盐酸	在热水中分解
-硫酸钛 [Ti(SO ₄) ₃]			稀 酸	冷、热水、酒 精、乙醚
-碳化钛 (TiC)	3140 ± 90	4820	王水、硝酸	冷、热水

a 摘自 Weast(1980)。

因此，在金属钛的生产中是有爆炸危险的。钛及其合金可以与氧化剂强烈反应，特别是在金属粉末状态时 (Mogilevs-kaja 1972; ACGIH, 1973)。二氧化钛 (TiO₂) 是一种白色、无味的粉末。它以三种结晶形式存在；锐钛矿、板钛矿和金红石。

四氯化钛是液体，在干燥空气中稳定，但在冷水中分解成氧化钛和盐酸。表 1 列出钛及其某些化合物的理化性质 (Stamper, 1970; Weast, 1980)。

已知有许多有机钛化合物，最普通的是烷基和芳基钛，其一般化学式是 Ti(OR)₄。另外，钛还有复合有机化合物，如钛省。钛的原子半径与其它过渡金属 (如钒、铁、钴、镍和锌) 相类似，故可以与之置换，取代 (Barksdale, 1966; Stamper, 1970; Katari et al., 1977)。

2.2 分析方法

有各种分析方法测定不同介质中的钛。食品和水中的钛用