

# 職業暴露鎢及其化合物引起之中毒認定參考指引

勞動部職業安全衛生署

中華民國110年6月

【本參考指引由勞動部職業安全衛生署委託林獻鋒醫師、劉秋松醫師主筆修訂】

## 一、導論

1853年，瑞典礦物學家兼化學家 Axel Fredrik Cronstedt 發現一種不尋常的礦物，因為它具有高密度 ( $19.3 \text{ g/cm}^3$ )，所以命名為 "tung-sten"，亦即英文的 "heavy stone"。鎢 (Tungsten, W) 金屬為亮灰白色、堅硬、耐熱的金屬，是一種天然存在的元素，可與其他化學物質結合存在岩石和礦物中。鎢之原子序為 74，原子量為 183.85，熔點為  $3410^\circ\text{C}$ ，沸點是  $5900^\circ\text{C}$ [1]，在元素週期表 (VIb) 中比鄰於鉻 (chromium) 與鉬 (molybdenum)，它在所有金屬中熔點最高 (超過  $1650^\circ\text{C}$  時，仍具有最高的強度、硬度)，且具備良好的抗磨損、抗酸蝕、以及具有金屬中最小的熱變形係數 (最不易受熱膨脹)。鎢雖然具有至少 20 種的化合物，但工業上比較重要的僅 2 種：黑鎢礦 wolframite  $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$ 、白鎢礦 scheelite  $(\text{CaWO}_4)$ 。在一般工業，鎢最常被當作鎢絲燈的材料、電子材料、熱偶極、輻射防護板等；金屬鎢主要就是用來製造超合金，而 "硬金屬" 即是以碳化鎢 (80-95%) 與含有鈷 (5-20%) 及鎳 (0-5%) 的基質所合成，具備耐熱、硬如鑽石、強韌等特性，可用來製造切割或鑽洞的工具；氧化鎢 (oxides) 衍生物可用來製造有機染料、磷光色素、催化劑、陽極射線管、X 光屏等[2]。國防工業上，考量鉛與鈾對環境、人體的影響，因此在尋求其他替代金屬時，發現鎢及其化合物具有較佳的特質及可能較弱的毒性。在軍火製造上，使用鎳、鐵、銅或鈷與鎢的合金，可增加武器的強度與硬度，例如航空器副翼、直昇機螺旋槳、導彈、穿甲彈等。

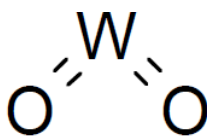
鎢的濃度於環境空氣中小於  $10 \text{ ng/m}^3$ ，於土壤和表層土壤為 0.5-83 和 0.68-2.7 mg/kg dry weight，鎢於水中和土壤中可為可溶形式 (例如鎢酸根離子， $\text{WO}_4^{2-}$ ) 或不可溶形式 (例如三氧化鎢)，水中不溶的鎢可以沉降到底部沉積，但是一些不溶性的鎢化合物可以在海水中懸浮多年才能沉澱到底部[1]。人類可以透過吸入含有鎢的空氣、攝取含有鎢的食物或飲用水而暴露到極低濃度的鎢，在一般情況下從空氣、飲用水和食物暴露到的鎢是非常小的。如果使用鎢金屬或從事這些金屬的加

工，可能會暴露到較高濃度的鎢。吸入性暴露時可能產生呼吸道和黏膜刺激，長期吸入鎢可能導致肺部纖維化及硬金屬肺病(hard metal lung disease)、感覺缺陷和記憶問題，口服暴露導致中毒可能發生癲癇、昏迷、急性寡尿性腎衰竭、低血鈣[2,3]。本指引參照增列勞工保險職業病種類項目 1.26 項及 ICD-9「909.1」、ICD-10「T56.891S」所提及之診斷，探討鎢及其化合物所引起之健康影響。

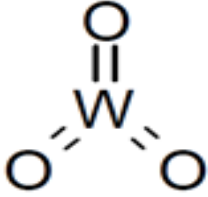
表一、鎢的物化性質

$W \equiv W$			
<b>IUPAC名稱</b>	Tungsten		
<b>CAS編號</b>	7440-33-7	<b>密度</b>	19.3 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
<b>分子式</b>	W	<b>水中溶解度</b>	不可溶
<b>分子量</b>	183.85 g/mol	<b>外觀</b>	亮灰白固體
<b>1大氣壓常溫狀態(25°C) 下</b>		<b>熔點</b>	3410°C
		<b>沸點</b>	5900°C

表二、氧化鎢的物化性質

			
<b>IUPAC名稱</b>	Tungsten oxide		
<b>CAS編號</b>	12036-22-5	<b>密度</b>	10.82 g/cm <sup>3</sup>
<b>分子式</b>	WO <sub>2</sub>	<b>水中溶解度</b>	不可溶
<b>分子量</b>	215.84 g/mol	<b>外觀</b>	藍色固體
<b>1大氣壓常溫狀態(25°C) 下</b>		<b>熔點</b>	1500-1700°C
		<b>沸點</b>	-

表三、三氧化鎢的物化性質

			
<b>IUPAC名稱</b>	Tungsten trioxide		
<b>CAS編號</b>	1314-35-8	<b>密度</b>	7.2 g/cm <sup>3</sup>
<b>分子式</b>	WO <sub>3</sub>	<b>水中溶解度</b>	不可溶
<b>分子量</b>	231.85 g/mol	<b>外觀</b>	金絲雀黃固體；加熱時為深橙色
<b>1大氣壓常溫狀態(25°C) 下</b>		<b>熔點</b>	1472°C
		<b>沸點</b>	-

表四、碳化鎢的物化性質

$W \equiv C$			
<b>IUPAC名稱</b>	Tungsten carbide		
<b>CAS編號</b>	12070-12-1	<b>密度</b>	15.6 g/cm <sup>3</sup>
<b>分子式</b>	WC	<b>水中溶解度</b>	不可溶
<b>分子量</b>	195.85 g/mol	<b>外觀</b>	灰色固體
<b>1大氣壓常溫狀態(25°C) 下</b>		<b>熔點</b>	2785°C
		<b>沸點</b>	6000°C

## 二、具潛在暴露之職業

在從礦石中採礦金屬期間以及在製備碳化鎢粉末期間，透過吸入粉塵造成職業暴露；國內常見貴金屬工業、陶瓷製造、化學工業、核子工業、積體電路、模具製造等多種產業使用硬金屬工具，在碳化鎢硬質合金零件的製造和研磨過程中，可能會發生硬質合金的暴露；在磨碎，混合，裝載，卸載以及研磨操作過程，可能會接觸到鎢及其化

合物或碳化鎢的粉塵[1,4,5]；或是軍事人員透過吸入爆炸或引爆彈藥產生的粉塵和顆粒或彈片而造成暴露[6]。

具潛在暴露之職業[1]：

- (一) 羰基工人(Carbonyl workers)
- (二) 陶瓷工人(Ceramic workers)
- (三) 硬質合金碳化鎢工人(Cemented tungsten carbide workers)
- (四) 水泥製造商(Cement makers)
- (五) 染料製造商(Dyemakers)
- (六) 防火器製造商(Flameproofers)
- (七) 高速工具鋼工人(High-speed tool steel workers)
- (八) 白熾燈製造商(Incandescent-lamp makers)
- (九) 工業化學合成器製造商(Industrial chemical synthesizers)
- (一〇) 油墨製造商(Inkmakers)
- (一一) 燈絲製造商(Lamp-filament makers)
- (一二) 潤滑油生產商(Lubricant makers)
- (一三) 金屬噴霧器製造商(Metal sprayers)
- (一四) 精煉和鑄造工人(Ore-refining and foundry workers)
- (一五) 油漆和顏料製造商(Paint and pigment makers)
- (一六) 造紙機製造商(Papermakers)
- (一七) 筆芯製造商(Penpoint makers)
- (一八) 煉油廠工人(Petroleum refinery workers)
- (一九) 攝影顯影劑製造商(Photographic developers)
- (二〇) 火星塞製造商(Spark-plug makers)
- (二一) 紡織品烘乾機製造商(Textile dryers)
- (二二) 工具磨床工(Tool grinders)
- (二三) 鎢和鉬礦工(Tungsten and molybdenum miners)
- (二四) 防水機製造商(Waterproofing makers)
- (二五) 電焊工(Welders)
- (二六) 噴焊作業工人(Thermal spraying workers)

### 三、醫學評估與鑑別診斷

#### (一) 醫學評估

鎢中毒勞工的臨床評估應包含詳細的病史詢問，理學檢查及實驗室檢查，而個人工作史，工作環境及行業特性都應仔細記錄。

##### 1. 鎢中毒之臨床表徵

吸入性暴露時可能產生呼吸道和黏膜刺激，引起咳嗽、咳痰、喘鳴、氣喘、胸悶等症狀和肺功能障礙；長期吸入鎢，可能導致肺部纖維化及“硬金屬肺病(hard metal lung disease)”、感覺缺陷和記憶問題，但目前的證據顯示，此類疾病較有可能與合金中的鈷與個人的易感受性相關[4,5,7-10]。口服暴露導致中毒可能發生癲癇、昏迷、急性寡尿性腎衰竭、低血鈣[3]。血管栓塞術中的鎢線圈有可能會造成個案血中鎢濃度升高，但長期毒性作用仍未明[2]。皮膚接觸可能產生紅腫和搔癢等接觸性皮膚炎的症狀，眼睛接觸則可能產生眼睛發紅、腫脹等結膜炎，虹膜炎的症狀。此外，在動物實驗顯示鎢具有致癌性(高度惡性的橫紋肌肉瘤以及造血細胞的異常) [2,11]，人類細胞株實驗亦發現這類合金可導致細胞癌化或增生。

##### 2. 影像學檢查或實驗室檢驗

- (1) 血液檢查:鎢中毒可能發生急性寡尿性腎衰竭、低血鈣，需檢驗有無血鈣降低或是肌酸酐上升的情形，以及血中鎢的含量。
- (2) 尿液檢查:收集小便，檢查鎢含量。
- (3) 胸部 X 片:初期可能是網狀型式(reticular pattern)、進展期可能為微顆粒型(micronodular pattern)。
- (4) 肺功能檢查:硬金屬肺病可能為侷限性通氣異常表現[12]。
- (5) 肺部切片檢查。

##### 3. 生物偵測

一般民眾可以透過吸入含有鎢的空氣、攝取含有鎢的食物或飲用水而暴露到極低濃度的鎢，在一般情況下從空氣、飲用水和食物暴露到的鎢是非常小的鎢，在一般人群中，血液之鎢含量約為

1-6 $\mu\text{g/L}$ ，尿液之鎢含量約為 0.085 $\mu\text{g/L}$ [1]。血液、尿液、唾液和糞便中檢驗出鎢濃度升高是鎢暴露的重要指標，在生物檢體的濃度，可使用電漿耦合質譜儀 (Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 檢測組織中的鎢濃度，依據有限的資料顯示，急性中毒個案血中濃度可達 5 mg/L，在慢性職業暴露勞工，檢測其小便鎢濃度可確認其暴露，有鎢暴露之勞工，尿液中鎢濃度甚至可達 94.4 $\mu\text{g/L}$ [1]。

## (二) 鑑別診斷

工作暴露史相當重要，在金屬的製造中，礦石相關金屬的有害暴露主要是由於砷、銻、鉍、銅、鉛、錳、鉬和錫[13]，所以由鎢造成之中毒症狀，臨床上須與其他硬金屬肺病與鉍肺症(berylliosis)作鑑別診斷。

## 四、流行病學證據

在單一急性中毒報告中，一名 19 歲的男子喝了被鎢污染的 250 毫升啤酒和葡萄酒的混合物，出現噁心的症狀，隨後癲癇發作，然後昏迷 24 小時，出現腦病變的跡象。第二天出現無尿，廣泛性腎小管壞死和中度腎功能衰竭。檢查發現飲料中含有高濃度的鎢 (1540 mg/L)，胃內容物鎢濃度為 8 mg/L，血液鎢濃度為 5 mg/L 和尿液鎢濃度為 101 mg/L。經過 6 次的血液透析後，第 33 天其血液和尿液的鎢濃度仍然大於 0.005 mg/L，患者於 5 個月後才完全恢復[13]。血管栓塞術中使用的鎢線圈有可能會造成個案血中鎢濃度升高，根據有限的資料顯示，接受鎢線圈血管栓塞術患者血中鎢濃度約 4.7-15.1 $\mu\text{g/L}$ ，而對照組血中平均鎢濃度約 0.44  $\mu\text{g/L}$ ，但長期毒性作用仍未明[2]。

在使用鎢金屬的粉末冶金操作工廠中，工人長期暴露於空氣中濃度為 5 mg/m<sup>3</sup> 的鎢，日後發展成肺部纖維化[13]。在大鼠的實驗中，給予氣管內劑量的金屬鎢 50 mg 並且在 4 個月，6 個月或 8 個月後解剖發現其肺部表現出淋巴樣增殖反應和輕度纖維化；在接受靜脈注射

三次等劑量的鎢金屬粉塵 150 mg 且觀察長達一年的大鼠中，發現有局部間質性肺炎，細支氣管炎，局部間質浸潤，萎縮性肺氣腫，支氣管周圍和動脈周圍細胞反應和動脈內膜阻塞等變化[14]。鎢也可能會與鈷共同造成肺部(硬金屬肺病)的病變。在國內慢性暴露案例報告中，使用碳化鎢鑽頭的模具加工廠，一名模具工程師在工作 20 年後出現呼吸喘、胸悶等狀況，檢查發現為硬金屬肺病，其工作防護具及臉上常見黑色粉塵附著，工作場所粉塵偵測 PM<sub>2.5</sub> 濃度為 0.384mg/m<sup>3</sup>[4]。硬金屬行業的勞工暴露於由碳化鎢(79-95%)，鈷(10%)和少量其他金屬如鈮，鉻和/或鈦等組成的硬金屬粉塵中，發現有神經精神方面，尤其是記憶的問題和感官缺陷的跡象[15-17]。以前，人們認為鈷是硬金屬工人不良健康結果的主要原因，但是在硬金屬工作場所的空氣中檢測到氧化鎢，表明其在肺部和神經系統中的潛在作用[18,19]。

美國數個兒童白血病群聚發生的事件已引起人們對鎢的多次潛在暴露之關注，雖然鎢的暴露與發生白血病之間的相關性尚未有確切結論，但有研究報告顯示，內華達州法倫居民的鎢含量升高，並且兒童鎢的濃度高於成人（兒童尿液中鎢濃度值為 2.3 ppb，成人為 0.8 ppb），而法倫地區環境中發現鎢濃度的最高值為 934 ppm[20]。此外，在動物實驗顯示鎢具有致癌性(高度惡性的橫紋肌肉瘤以及造血細胞的異常)，人類細胞株實驗亦發現這類合金可導致細胞癌化或增生。目前尚未有充分的訊息確定是否吸入、口服或是皮膚接觸到鎢或是其化合物會導致人類癌症的發生，國際癌症研究中心(IARC)或美國環境保護署(U.S.EPA)都尚未將鎢歸類為具有致癌性之物質。

## 五、暴露證據收集方法

- (一) 個人生活史、工作史、工作時間、作業名稱、作業環境控制情形需詳細記錄。
- (二) 生物偵測尿液、血液中的鎢。
- (三) 作業環境實地評估：鎢之空氣樣本分析法



關於鎢濃度的容許標準，在歐盟職業病診斷基準中，僅有硬金屬肺病具有暴露強度、時間等規範。

#### 1. 最低暴露強度(Minimum intensity of exposure)

##### (1) 美國政府工業衛生師協會，TLV(ACGIH)

A. 可溶性鎢化合物：TWA(八小時時量平均容許濃度)為 $1 \text{ mg/m}^3$ 、STEL(15分鐘短時間暴露濃度)為 $3 \text{ mg/m}^3$ 。

B. 鎢金屬及不可溶性化合物：TWA為 $5 \text{ mg/m}^3$ 、STEL為 $10 \text{ mg/m}^3$ 。

##### (2) 美國職業安全衛生研究所，REL(NIOSH)

鎢金屬及不可溶性化合物：TWA為 $5 \text{ mg/m}^3$ 、STEL為 $10 \text{ mg/m}^3$ 。

##### (3) 美國職業安全衛生署，PEL(OSHA)

A. 可溶性鎢化合物：TWA為 $1 \text{ mg/m}^3$ 、STEL為 $3 \text{ mg/m}^3$ 。

B. 不可溶性鎢化合物：TWA為 $5 \text{ mg/m}^3$ 、STEL為 $10 \text{ mg/m}^3$ 。

##### (4) 國內勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準

A. 鎢，非溶性化合物：TWA為 $5 \text{ mg/m}^3$ 。

B. 鎢，可溶性化合物：TWA為 $1 \text{ mg/m}^3$ 。

#### 2. 最短暴露時間(Minimum duration of exposure)

造成硬金屬肺病，可能需要一年的暴露時間。

#### 3. 最長潛伏期(Maximum latent period)

硬金屬肺病可能為十年[21]。

#### 4. 最短誘導期(Minimal induction period)

國內外文獻無此相關資料。

## 六、結論

### (一) 主要基準

#### 1. 疾病證據：

- (1) 鎢暴露所造成的急性效應，包括吸入暴露時產生呼吸道和黏膜的刺激症狀和肺功能障礙；口服暴露發生癲癇、昏迷、急性寡尿性腎衰竭、低血鈣；皮膚接觸產生接觸性皮炎的症狀；眼睛接

觸產生結膜炎，虹膜炎的症狀。

(2) 鎢暴露所造成的慢性效應，包括肺部纖維化及硬金屬肺病，記憶問題和感官缺陷等。

2. 暴露證據：

由工作場所之安全資料表或空氣中濃度分析紀錄證實作業環境中有鎢的暴露。

3. 罹病時序性：

產生疾病是從事該作業之後才發生，造成硬金屬肺病最短暴露時間原則上為一年。

4. 合理排除其他非鎢及其化合物之致病因素。

(二) 輔助基準

1. 同作業場所或相同作業內容之其他同事也出現相同症狀的案例。

2. 罹病勞工在離開該作業場所後，因為鎢暴露所造成的急性症狀明顯減輕。

3. 生物偵測資料血液、尿液中鎢濃度升高能佐證勞工確實有鎢的暴露。

## 參考文獻

- [1] Toxicological Profile for Tungsten. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. August 2005.
- [2] Van der Voet GB, et al. Metals and health: a clinical toxicological perspective on tungsten and review of the literature. *Mil Med.* 2007;172(9):1002-1005。
- [3] Marquet P, et al. A soldier who had seizures after drinking quarter of a litre of wine. *Lancet.* 1996;348(9034):1070。
- [4] 陳崇賢、羅錦泉:硬金屬肺病。臨床醫學月刊 2017; 80 卷 4 期:557-562。(doi:10.6666/ClinMed.2017.80.4.103)
- [5] 王安慶、羅錦泉:硬金屬肺病:一個案報告暨文獻回顧。中華職業醫學雜誌 2012 ; 19(3):165-169。(doi:10.30027/CJOM.201207.0004)
- [6] Gaitens JM, et al. Mobilization of metal from retained embedded fragments in a blast-injured iraq war veteran. *Mil. Med.*, 2016, 181(6), e625-e629.
- [7] Nelson LS, et al. Goldfrank's Toxicologic Emergencies. Ninth Edition. Mc Graw Hill. 2011。
- [8] Mariano A, et al. Evolution of hard metal pulmonary fibrosis in two artisan grinders of woodworking tools. *Sci Total Environ.* 1994;150(1-3):219-221。
- [9] Sabbioni E, et al. The European Congress on Cobalt and Hard Metal Disease. Conclusions, highlights and need of future studies. *Sci Total Environ.* 1994;150(1-3):263-270。
- [10] Barceloux DG. Cobalt. *J Toxicol Clin Toxicol.* 1999;37(2):201-206。
- [11] Witten ML, et al. Tungsten toxicity. *Chem Biol Interact.* 2012;196(3):87-88。
- [12] Annex I nr. 304.04: Respiratory ailments caused by the inhalation of dust from cobalt, tin, barium and graphite. European commission Information

- notices on occupational diseases: a guide to diagnosis. 2009 ◦
- [13] URE Reporters, 1980. Environmental chemistry, vol 2: A Reviews of the literature published up to onid 1980; The Royal society of chemistry, Burlington house London, pp: 77-93.
- [14] Block, M.J., 2001. Chemycyclopedia 2002, American Chemical society, Washington D.C., 20: 253-254.
- [15] Salikhodzhaev S, Vengerskaya KY. Some industrial hygiene problems in the production of hard alloys. Sov. Powder Metall. Metal. Ceram. 1962, 1, 142–145.
- [16] Kaplun Z, Mezentseva N. Industrial dusts encountered in powder metallurgy (hard alloys). In Toxicology of the Rare Metals; US Dept of Commerce, National Technical Information Service: Spingfield, VA, USA, 1967; pp. 155–163.
- [17] Lison D. Human toxicity of cobalt-containing dust and experimental studies on the mechanism of interstitial lung disease (hard metal disease). Crit. Rev. Toxicol. 1996, 26, 585–616.
- [18] Sahle W, et al. Airborne tungsten oxide whiskers in a hard-metal industry. Preliminary findings. Ann. Occup. Hyg. 1994, 38, 37–44.
- [19] Sahle W. Possible role of tungsten oxide whiskers in. Chest 1992, 102, 1310.
- [20] Rubin CS, et al. Investigating childhood leukemia in Churchill County, Nevada. Environ. Health Perspect, 2007, 115(1), 151-157.
- [21] Annex I. 303: Bronchopulmonary ailments caused by dusts from sintered metals. European commission Information notices on occupational diseases: a guide to diagnosis. 2009 ◦