

SHEN
ZHONG
DU
DE
FANG
ZHI

砒
中
毒
的
防
治

云南人民出版社

R35.19/pzm

神中毒的防治

潘钟鸣 编著

云南人民出版社

砷中毒的防治

潘钟鸣 编著

云南人民出版社出版
(昆明市书林街100号)

云南新华印刷二厂印刷 云南省新华书店发行

开本: 787×1092 1/32 印张: 2.625 字数: 50,000
1980年5月第一版 1980年5月第一次印刷
印数: 1—1,700

统一书号: 14116:57. 定价: 0.23元

前 言

砷是一种有剧烈毒性的无机物质，在自然界中多以化合物形态存在于锡、铅、铜、锌、锑、钨、铁等矿石中。砷及其化合物在工农业生产中有广泛的用途，如三氧化二砷用于制造各种砷化合物及玻璃工业和杀虫、除锈、防腐；三氧化砷用于半导体材料等化工和无线电工业，亦用于瓷器上光；雄黄、三氧化二砷和砷的有机化合物用于医药；砷酸钙和亚砷酸钙等砷盐用于农业等。因此，在砷矿的开采、提纯和合金生产；锡、铅、铜、锌等的冶炼；玻璃制造；含砷农药及医用药物的制造和使用；乙炔的生产和使用；金属制品的酸洗；蓄电池充电；生产合成染料等过程中均可发生砷中毒。在日常生活中，生活用水被含砷工业“三废”污染和某种原因而误食或多食含砷物质引起中毒的，也经常发生。为此，做好砷中毒的防治工作，具有十分重要的政治和经济意义。

编者参阅国内外有关文献，把自己在砷中毒防治方面的经验，编写成册，供有关同志参考。

本书在编写过程中，不断得到上海市杨浦区中心医院职业病科薛汉麟主任的指导、帮助；脱稿后，又承云锡公司职工医院向圯副院长、李新医师、张震医师及冶炼技术员和“三废”治理技术员武秉惠、何伏秋、周汉荣等同志审阅有关章节，并提出宝贵意见；同时，还得到了云锡公司卫生处同志们的大力支持和帮助，在此，均表谢意。

编 者

目 录

一、概述	(1)
二、砷中毒	(3)
(一) 砷的理化性质	(3)
1. 元素砷	(3)
2. 砷的氧化物	(3)
3. 砷的硫化物	(5)
4. 砷的卤化物	(5)
(二) 砷的毒性作用	(5)
1. 中毒原理	(6)
2. 不同剂量的毒性作用	(6)
3. 砷的毒性分类	(8)
(三) 砷的吸收、分布和排出	(9)
1. 砷的吸收	(9)
2. 砷的分布	(10)
3. 砷的排出	(11)
(四) 引起职业性中毒的主要工业	(11)
(五) 非职业性中毒	(16)
(六) 临床表现	(17)
1. 急性中毒	(17)
2. 慢性中毒	(20)

(七) 诊断	(21)
1. 职业史 (或接触史)	(24)
2. 发病史	(24)
3. 临床症状	(25)
4. 化验检查	(25)
5. 现场卫生学调查	(25)
6. 工业性慢性砷中毒的参考诊断标准	(26)
7. 砷毒性肝病的参考诊断意见	(27)
(八) 治疗	(28)
1. 急救	(28)
2. 解毒治疗	(29)
3. 对症治疗	(33)
4. 中医治疗	(35)
(九) 预防	(36)
三、砷化氢中毒	(45)
(一) 砷化氢的理化性质	(45)
(二) 砷化氢的毒性作用	(45)
(三) 砷化氢的吸收、分布和排出	(49)
(四) 产生砷化氢的作业条件	(50)
(五) 临床表现	(51)
1. 轻度中毒	(51)
2. 中度中毒	(51)
3. 重度中毒	(52)
4. 慢性中毒	(53)
(六) 诊断	(54)

(七) 治 疗·····	(55)
(八) 预 防·····	(57)
四、附 录 ·····	(58)
(一) 空气中三氧化二砷的测定·····	(58)
1. 钼酸铵比色法·····	(58)
2. 砷斑法·····	(61)
(二) 尿砷、发砷及指甲砷的测定·····	(64)
1. 尿砷测定·····	(64)
2. 发砷及指甲砷的测定·····	(64)
(三) 生物样品中砷的快速测定·····	(65)
1. 雷因希氏试验·····	(65)
2. 确证试验·····	(66)
(四) 砷化氢的测定·····	(67)
1. 钼酸铵比色法·····	(67)
2. 其他检查方法·····	(69)
(五) 腹膜透析·····	(70)
(六) 工业性慢性砷中毒体检表·····	(71)

一、概 述

砷中毒，一般泛指一切含砷化合物所致的中毒。但是，习惯上常指三氧化二砷 (As_2O_3) 和砷盐引起的中毒，而把其他砷化合物的中毒冠以该化合物的名称，以资区别，如砷化氢 (AsH_3) 中毒、三氯化砷 ($AsCl_3$) 中毒等。

单质砷 (As) 是无毒的，只有在它的表面被氧化后，才产生轻微的毒性。实际上，在自然界单质砷是很少见的，它们常与硫或金属化合，成为各种砷的硫化物及含砷金属矿，例如硫化砷 (AsS)、二硫化二砷 (As_2S_2)、三硫化二砷 (As_2S_3)、四硫化四砷 (As_4S_4)、砷硫铁矿〔也称砷黄铁矿 ($FeAsS$)，又称毒砂〕、砷铁矿〔又称臭葱石 ($Fe_2AsO_4 \cdot 2H_2O$)〕、砷钙铜矿〔 $(Cu \cdot Ca)_2 \cdot OH \cdot AsO_4 \cdot 1/4H_2O$ 〕、硫砷铜矿 (Cu_3AsS_4)、砷氯铅矿〔 $Pb_3Cl(AsO_4)_3$ 〕、砷酸铅矿〔 $Pb_3(AsO_4)_2$ 〕及辉砷钴矿 ($CoAsS$) 等。

地壳中砷的含量约0.05%左右，含砷矿物约100多种。

砷，在我国秦汉时期（公元前221~公元220年）已广泛用于杀虫、除害及治疗疾病等方面。当时，古人认识到砷的毒性凶猛如貔，故仿其音称之为“砒”。因最早产于江西信州（今上饶），故又名“信石”。据《淮南万华术》记载“夜烧雄黄，水虫成列，水虫闻烧雄黄臭死，皆趣火”。这

是古人用雄黄燃烧产生的三氧化二砷及二氧化硫 (SO_2) 气体杀虫的生动例子。又如《神农本草经》记载砒石 (As_2O_3) 可治“寒热鼠痿，蚀死肌，风痹，腹中坚辟邪气”。

砷和其他微量元素一样，在正常情况下，可随食物和饮水进入人体，进量每天约0.02毫克（也有人认为进量每天约0.5毫克，来自食物0.3毫克，来自饮水0.2毫克）。因此，在人体中检出微量砷，是正常现象。但是，当砷量超过一定范围时，即形成中毒。

砷或者作为一种矿物，如雄黄〔又称硫化砷 (As_2S_3)〕、雄黄〔又称三硫化二砷 (As_2S_5)〕，直接被人使用或用于提取白砷制造砷盐；或者砷作为一种金属的夹杂物，成为一种有害物质，直接作用于人的体表（如皮肤粘膜），或被吸入体内。此外，某些有色冶金工业，在综合利用含砷炉渣或烟道灰时，砷又易与酸或水起作用，生成砷化氢气体。总之，不论是提取白砷或熔炼含砷金属或从含砷炉渣及烟道灰中回收稀有金属或用三氧化二砷制造砷盐等，如果不注意预防，就容易发生砷或砷化氢中毒。

在工业生产中，砷一般以砷的氧化物及其盐类的形态作用于人体，如三氧化二砷、五氧化二砷 (As_2O_5)、亚砷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2]$ 及砷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2]$ 等；以砷的氯化物的形态作用于人体，如砷化氢；以砷的卤化物的形态作用于人体，如三氯化砷；以砷的有机化合物的形态作用于人体，如914（新肺凡纳明）、马法肺等。

二、砷 中 毒

(一) 砷的理化性质

1. 元素砷 (As)

元素砷 (As), 原子量74.91, 比重5.73, 熔点在36大气压时为817~818°C, 升华点615°C, 不溶于水, 可溶于硝酸和王水中。在干燥空气中不易氧化, 但在潮湿空气中, 它的表面会缓慢氧化, 形成一层三氧化二砷薄膜, 同时放出砷化氢气体 ($4As + 3H_2O = As_2O_3 + 2AsH_3 \uparrow$)。砷在空气中燃烧时, 产生蓝白色火焰, 同时生成三氧化二砷, 并散发出特殊的蒜臭味。砷在常温下能与卤族元素化合, 生成卤化物; 高温下可与硫化合; 还可与很多金属化合。

砷有三种同素异构体: (1) 灰砷 (又称黑砷或金属砷), 是无光泽的灰色固体结晶, 质硬而脆; (2) 半金属形态的砷, 有明亮光泽而带钢灰色; (3) 黄砷, 有剧毒, 易挥发, 在室温空气中生磷光。

2. 砷的氧化物

(1) 三氧化二砷, 又名亚砷酐, 俗称砒霜, 是无色、无臭、无味的白色粉状固体。分子量197.82, 比重3.74~

4.15, 熔点275~315°C, 加热至218°C开始升华。三氧化二砷属两性物质, 既溶于酸和碱, 也溶于水。水溶液呈弱酸性。有不定形、玻璃状和结晶形三种变体, 在水中的溶解度略有差异, 结晶形三氧化二砷在不同温度的水中溶解度为表一。

表一 三氧化二砷在不同温度水中的溶解度

温 度 (°C)	溶解度(克/升)
0	12.1
15	16.6
25	20.5
75	56.2
98.5	81.8
100	115.0

三氧化二砷易与各种强氧化剂(如硝酸、臭氧、过氧化氢)氧化, 生成五氧化二砷或砷酸(H_3AsO_4); 与碱或盐类煮沸生成各种亚砷酸盐或砷酸盐; 与浓盐酸共热, 产生三氯化砷。

(2) 五氧化二砷, 分子量229.84, 加热至400°C时, 开始分解为三氧化二砷和氧气($2As_2O_5 \rightleftharpoons 2As_2O_3 + 2O_2 \uparrow$)。溶解于水中生成砷酸。在水中的溶解度较大, 但较缓慢, 20°C时约为2300毫克/升。

3. 砷的硫化物

(1) 雄黄，俗称红砒，为褐红色结晶或不定形。分子量427.9，比重3.16~3.51，熔点321°C，不溶于水和酸，而溶于碱。在高温中燃烧时，产生青色火焰，同时生成三氧化二砷和三硫化二砷 ($6\text{As}_2\text{S}_2 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} 4\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{As}_2\text{O}_3$)。

(2) 雌黄，为黄色结晶或不定形，分子量246.02，比重3.44~3.48，熔点310°C，沸点706°C。不溶于酸，也几乎不溶于水，18°C时水中的溶解度为0.000057%。在空气中加热，氧化为三氧化二砷和二氧化硫 ($2\text{As}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \triangleq 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 \uparrow$)。

4. 砷的卤化物

砷的卤化物，如三氯化砷，为无色油状液体，分子量181.28，比重2.167 (20°C)，它的蒸气比重为空气的6.3倍，熔点-16.2°C，沸点130°C，能溶于9倍水中，也溶于氯仿、乙醚及其他有机溶剂中。与空气中的水分接触后，即分解成一氯化砷及氯化氢 ($\text{AsCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsOCl} + 2\text{HCl} \uparrow$)。当空气中的湿度很大时，则生成三氧化二砷及氯化氢 ($2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \uparrow$)。

(二) 砷的毒性作用

《本草纲目》记载“砒乃大热大毒之药，而砒霜之毒尤烈，鼠雀食少许即死，猫犬食鼠雀亦殆，人服至一钱许亦死，虽钩吻射罔之力，不过如此”。又述砒“若得酒及烧酒，

则腐烂肠胃，顷刻杀人，虽绿豆冷水亦难解矣”。

1. 中毒原理

砷与机体细胞酶蛋白的巯基，特别是丙酮酸氧化酶的巯基有很强的亲和力，结合成为砷—丙酮酸氧化酶复合体，使酶系统失去了正常活力，影响机体在新陈代谢中氧化碳水化合物作为能量的能力，因而引起各种生理功能的损害。最先受影响的是毛细血管，特别是引起腹腔的毛细血管麻痹及肠系膜毛细血管的明显充血，导致血压下降。有人向动物的静脉注入三氧化二砷，数分钟后，发现血压急骤下降，检查原因，主要是内脏毛细血管麻痹所致，即使用电流刺激内脏神经，也未能使其收缩。其次，神经系统、肝、肾及皮肤粘膜等，均可受到不同程度的损害。但是，如果一个器官能够利用脂肪酸之类的脂肪，在柠檬酸循环中替代碳水化合物作为能量的来源时（即有其他替代通路），那末，砷对它的损害便可大为减轻。例如心肌有这种替代通路，所以在亚急性及慢性砷中毒中，很少发生变化；而周围神经缺乏这种替代通路，故容易引起感觉及运动神经方面的损害。

2. 不同剂量的毒性作用

(1) 小剂量：在生产条件下，长期吸入小于0.3毫克/立方米的砷和砷盐，不易导致中毒，机体对低浓度砷和砷盐的反应如表二。

表二 机体对低浓度砷和砷盐的反应

毒 物	吸入浓度 (毫克/立方米)	机 体 反 应
三氧化二砷	0~4.29	接触六个月，可发生轻度中毒
	0.6	长期接触有轻的中毒症状
	0.48	接触2~3月，未引起全身中毒
	0.17	临床无明显中毒症状，个别尿砷可高达5毫克/升
	0.007~0.6	未见有慢性中毒症状
砷 酸 铅	0.14以上	发生轻度中毒

据文献报道，长期口服2毫克三氧化二砷，能使基础代谢降低，骨髓造血机能亢进，红细胞数增加，并有增进食欲，增加体重，使全身有一种舒适及强壮的感觉。我国古代曾用一些砷的化合物作“补益剂”，例如晋代一些士大夫服用的“五石散”，及一些封建帝王所吃的“长生丹”中都含有砷的成分。解放前，由于反动统治阶级的压迫和剥削，沿海渔民没有足够的衣服御寒，故出海前常服用少量三氧化二砷以抗御寒冷；欧洲某些高寒山区的居民，也有服砷抗寒的情况。但是，也有文献报告，长期使用小量砷，仍有引起慢性中毒的可能。过敏者，即使口服1毫克，也能引起明显中毒。

(2) 大剂量：工业生产中，接触高浓度砷的机会不多，只是在某些特殊情况下偶尔遇到。但生活上，因误服而摄入大剂量砷者则较多见，例如某地因饮用水受到含砷工业废水的污染，致使饮用这一水源的居民发生了中毒。三氧化

二砷对人的口服中毒剂量为10~52毫克，致死剂量60~200毫克（过敏者，20毫克可致死亡）；砷酸钙的致死剂量为800~1200毫克；砷酸铅为2000~4000毫克。但是，也有能耐较大剂量的特殊情况，例如欧洲某些居住在高山上的居民，享有“嗜砷者”的称号，他们从幼年即开始服小剂量砷（约10~20毫克），每星期一、二次，以后逐渐增加剂量，最后可达每日1000毫克，而不发生中毒，一般反而身体强壮，寿命较长。这种特殊现象，有人认为是由于长期口服三氧化二砷，消化道对砷的耐受性增加，起到了机体自动保护作用的缘故。但是，这种作用并不说明机体已经产生了抗“砷”的能力。如果改变砷的供给方式，则可立即引起中毒。有人在一只8公斤重的狗身上做实验，证实经口可以耐受2500毫克/日的砷，改从皮下供砷后，仅注入40毫克，狗即中毒死亡。

3. 砷的毒性分类

金属砷和硫化砷近乎无毒，但在工业生产中，由于高温熔炼，可以使金属砷氧化为三氧化二砷，硫化砷中分解出三氧化二砷，呈蒸气形态危害人体。

三氧化二砷、五氧化二砷及它们的盐类可引起典型的中毒。三价砷的毒性较五价砷强，据文献资料，三价的亚砷酸盐的毒性比五价的砷酸盐约大60倍。

另外，除砷中毒外还可引起其他中毒，如砷酸铅的铅毒。又如三氯化砷，当它在潮湿空气中分解为三氧化二砷及氯化氢时，氯化氢即迅速地对呼吸道粘膜产生剧烈的刺激作用，引起化学性上呼吸道感染、肺炎及肺水肿等。故临床上表现

的，实际是氯化氢的中毒症状。

砷化氢有溶血毒性作用。砷的有机化合物，二氯化苯砷($C_2H_5AsCl_2$)、二氯化氯代乙烯砷($ClCHCHAsL_2Cl_2$)，可使皮肤红肿、起疱，以致溃烂及流泪和肺水肿等。二苯氯砷 $[(C_6H_5)_2AsCl]$ 、二苯氰砷 $[(C_6H_5)_2AsCN]$ 及亚氨基二苯氯砷(亚当氏毒气)，使人流泪、流涕和打喷嚏等。

据资本主义国家报道还有致癌作用。

(三) 砷的吸收、分布和排出

1. 砷的吸收

砷大致可以从以下几种途径进入人体。

(1) 呼吸道：工业生产中，砷多呈蒸气或微尘形态逸散于车间空气中。据测定，三氧化二砷微尘的直径大多在二微米左右，于是极易被人体吸入。由于肺泡的表面积较大(约70平方米)，而且毛细血管丰富，故三氧化二砷进入肺泡后，能大量进入血液循环中。不经肝脏解毒而直接侵入组织细胞，是工业性砷中毒的致病特点。

(2) 消化道：消化道是生活性砷中毒的主要吸收途径。在生产过程中，也有少量砷可以粘附于工人的口唇和口腔粘膜上，或沾污在手指上，如果进食前未经洗手、漱口，砷可随食物进入消化道。不过，由消化道引起的砷中毒，在工业生产上很少见。

(3) 皮肤：砷可以通过破损皮肤进入人体。在正常情况下，砷也能与皮脂中的脂酸根结合，通过完整的皮肤进入

人体，故人的肢体浸泡在砷的溶液中时间较长时，大量砷可从皮肤进入人体。皮肤吸收的特点与呼吸道一样，砷不经肝脏解毒，直接进入组织细胞，而其毒性约比经口吸收的大十倍左右。

(4) 其他：治疗某些疾病用含砷药剂时，砷可以从血管进入人体，例如静脉注射914；妇女使用含砷阴道塞药时，砷可以通过粘膜进入人体（粘膜吸收砷的能力较皮肤强）。此外，砷还可以通过胎盘屏障进入胎儿组织。

2. 砷的分布

砷进入机体后，几乎分布全身组织。某矿曾对数头可疑病牛进行了含砷量分析，测得砷在病牛体内的分布情况如表三。

表三 砷在病牛体内的分布情况（毫克/公斤）

组织名称	含砷量	组织名称	含砷量
胃	0.33~4.00	肾	0.67~2.70
肠	0.33~2.00	脑髓、脊髓	0~0.50
大网膜	0~0.33	骨髓	0.17~1.50
肌肉	0.50~1.00	淋巴结	0.33~1.50
心	0.33~0.50	牙齿	2.00~9.00
肝	0.50~2.30	骨骼	2.50~28.00
脾	1.50~2.30	蹄、角	1.50~15.00
肺	0.33~1.00	毛	30.00~80.00

注：除牙齿、骨骼、蹄、角、毛为干重外，其余均为鲜重。