

国外公害防治

公害与有毒、危险物质

(有机篇)

黑龙江省科学技术情报研究所

编 者 的 话

《有机编》与《无机编》一样，作者不仅记载了大量的研究成果，而且把这些事实拿来进行了比较，力图使之系统化以阐明它们与现代化学的主导理论的关系。这就使本书与一般的“职业病防治”、“中毒手册”之类具有不同的特征，正是在这种意义上说来，这是适应环境科学技术需要的“毒物化学”著作，尽管还是不够完备的。

《国外公害防治》于1977年第一期登载了《无机篇》。

为了节省篇幅，《有机编》也采取了节译方法。

对于为数有限的目前国内尚无统一译名的物质，由译者暂予订名，并在译名上冠有引号“ ”，后附以英文名称，以待查考。

此文由罗少华、何咏宁同志译，经张敏、闻光同志审校。

因水平所限，错误在所难免，望读者指正。

一九七八年五月

2-188/34
12

目 录

有 机 篇	1
第 一 章 烃	3
第 二 章 卤代烃	22
第 三 章 醇和卤代醇	44
第 四 章 酚和卤代酚	53
第 五 章 醚	60
第 六 章 醛	66
第 七 章 酮	69
第 八 章 羧酸	75
第 九 章 酯	86
第 十 章 硝基化合物	95
第 十 一 章 亚硝基化合物	105
第 十 二 章 氨基化合物	106
第 十 三 章 重氮化合物	118
第 十 四 章 偶氮化合物	119
第 十 五 章 腈和腈	120
第 十 六 章 氰酸和异氰酸	129
第 十 七 章 脲和胍	131
第 十 八 章 氨基甲酸	133
第 十 九 章 磺酸和亚磺酸	133
第 二 十 章 砷和亚砷	135
第 二 十 一 章 硫醇	136
第 二 十 二 章 硫醚	139
第 二 十 三 章 硫脲	142
第 二 十 四 章 硫氰酸和异硫氰酸	142
第 二 十 五 章 黄原酸	144
第 二 十 六 章 硫代氨基甲酸和二硫代氨基甲酸	145
第 二 十 七 章 吡咯和吡咯烷	145
第 二 十 八 章 吡唑、咪唑、三唑、四唑	148
第 二 十 九 章 吡啶、哌啶、喹啉、吡啶	149
第 三 十 章 二嗪、三嗪	153
第 三 十 一 章 恶唑和恶嗪	154
第 三 十 二 章 噻唑、噻嗪、吩噻嗪	154
第 三 十 三 章 生物碱	155
第 三 十 四 章 配糖物	157
第 三 十 五 章 抗菌素	158

有机篇

有机化合物种类繁多，而且其毒害作用比无机物更为复杂。无机化合物除特殊的物质外，在原则上大多数表现为各元素所具有的毒性。与此不同，有机化合物的特点不仅是根据组成元素的种类，而且根据元素的结合状态即化学结构也表现出显著不同的毒性。有机化合物以烃为基础，大体上根据引入的取代基种类而能想象出某种程度的共同的毒性和毒害作用。不过作为有机化合物的特性是异构体种类多，而且就连同系列的化合物也是分子量很不相同的同系物，表现出不同的毒性，这也是一个显著的特征。例如在构造上，即使大致以烃为基础，其中除直链烷烃以外，还有毒性不同的数系列，并且就连直链烷烃本身，也是低分子量的甲烷、乙烷……等毒性较小，而爆炸的危险性要大得多。与之不同，当分子量增大时，麻醉性、毒性便增加， $C_8 \sim C_{18}$ 的中级烷烃会引起神经障碍，强烈刺激呼吸器官。分子量再增加，刺激性有减小的倾向，但还有皮肤障碍，有时有产生皮肤癌（石蜡癌）的危险性。一般说来，烃分子内具有双键、三键等，有强化刺激性、毒性的倾向，这些键的位置也关系很大。特别是芳香烃中有毒物质很多，低级芳香烃表现出强烈的神经毒害作用，中级或高级芳香烃中屡次表现出致癌性（焦油癌）的物质也不算少。

即使如此，仅由碳和氢组成的有机化合物（烃），根据其结合状态（化学结构）和分子量，也有各种各样的毒性，若再存在其他元素、取代基，致使构造更趋复杂时，毒性的判断是非常困难的。而且分子量极大的、稳定的，所谓高分子化合物，虽其本身是无毒的，即使不考虑微粉状物质因粉尘爆炸

引起的危险性，也会引起类似于无机物的矽肺、石棉肺、碳尘肺、铁肺、铝肺等肺疾患。含在纺织、纤维、纸浆、发酵工业废水中的微尘纤维造成的鱼类因腮呼吸障碍而致死的公害等也属此例。还有在结构上虽认为不致那样有毒的皂草苷，却有剧毒物质等等，说明有机物的毒害作用和化学结构的关系并不简单。

另外，在家庭、工厂里大量使用的洗涤剂（界面活性剂）引起的皮肤障碍，排放后造成的泡沫公害问题，现在还不能说完全解决了，用于洗涤食具、食品的洗涤剂的残留毒性也同样成问题。现在使用的大部分界面活性剂，在排放后数日内，由于微生物的氧化分解（生化氧化）可使之无毒化。不过界面活性剂种类极多，其毒性也很不一样，其中也有毒性极强的，所以在使用过程中和排放以后的毒性都会造成公害必须特别注意。在研究室里，就绯鲈（金鱼）进行实验获得了几种界面活性剂鱼毒性的结果。原来就作为化妆皂原料而大量使用的硬脂酸钠的毒性非常小，其他皂主要原料的油酸钠，毒性约为硬脂酸钠的八倍。关于鱼毒性，除其自身固有的毒性以外，对于腮呼吸的影响当然也必须考虑在内。其毒性与存在着双键也有关系，亚油酸钠又大约是油酸钠毒性的二倍。还有，即使是在饱和脂肪酸皂中，椰子肥皂的主要成分月桂酸钠的毒性，也大约是硬脂酸钠的十五倍。可是脂肪酸皂废液排放以后，由于一般河流属硬水，并且有各种无机盐存在，所以发泡性减小，多数又是不溶性皂，可以认为对鱼贝影响较小。但作为家庭大量使用的温和型DBS（十二烷基苯磺酸脂）洗涤剂，稳定性越大，毒性越发加

强。另外，被称为中性、广泛使用的高级醇洗涤剂，对于鱼类的毒性极大，必须予以注意。

与这些阴离子界面活性剂相反，聚乙烯醇的酯型非离子界面活性剂毒性极低，近乎无毒。可是同系列的醚型界面活性剂竟表现出相当强的毒性。有趣的是Span、Tween型的山梨糖醇衍生物又几乎无毒。还有，原来作为消毒杀菌用于洗手的洗涤剂——逆性皂，众周知有极明显的毒性，Tego型两性皂也有大致相同程度的毒性。据称，毒性较小

的具有特殊构造的 Emcol E—607（逆性皂），也有与DBS大致相同程度的毒性，不过在比较容易水解这一点上与DBS不同。

仅是界面活性剂，就因构造的差别而具有显著不同的毒性（鱼毒性）。可想而知，对于我们日常接触到的构造复杂的有机化合物，特别是由各种成分构成的合成品、自然物质的毒性，要得出概括性结论并不是容易的。

第一章 烃

烃有若干系列，因而有不同的毒性。一般说来，饱和烃毒性小，低级烃或多或少具有麻醉作用，中级烃刺激性、麻醉作用增强。

在高级烃中也存在着具有致癌性（石蜡癌）的有害物质。与此不同，具有一个（单烯）或二个（二烯）不饱和键的烯烃刺激性、麻醉性强烈，具有三键的炔烃其作用最强。在芳香烃中，低级烃刺激性、毒性最强，但侧链增多时刺激性增强而毒性减小。在多环芳香烃中存在着致癌性（焦油癌）强的物质，吸烟和高度集中城市中汽车排气里的焦油成分引起的肺癌是与此有关的，从保健、环境卫生和公害的观点来看是有问题的。

1. 烷 烃

在常温下，气态饱和烃具有轻度麻醉作用，但毒性比较小。

甲烷 [沼气， CH_4 ，分子量16.04，熔点 -182.6°C ，沸点 -161.4°C ，比重0.554（空气=1）]

甲烷是无色无嗅、毒性较小的气体，是天然气、坑道气的主要成分。爆炸性比毒性更危险。其毒性因实验动物而异。据报道人体即使吸入几个小时5分甲烷和1分氧气的混合气体也无麻醉作用。另据报道，在50~80%（330~520mg/l时），也不过是感到头痛、嗜睡而已（作用时间不明）。中毒乃是由于缺氧、窒息引起障碍，这只在浓度极高时才出现。

乙烷 [CH_3-CH_3 ，分子量30.07，熔点 -172°C ，沸点 -88°C ，比重1.0493（空气=1）]

丙烷 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，分子量44.09，熔点 -187.7°C ，沸点 -42°C ，比重1.832)

以上都具有大致相同的性质，浓度高的气体有麻醉作用。

丙烷的最高作业允许浓度为1000ppm（1,800mg/m³）

丁烷 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，分子量58.12，熔点 -138.35°C ，沸点 -0.50°C ，比重0.5730)

丁烷比更低级的烷烃麻醉作用还强，吸入30分钟含有5~6%丁烷的空气，不用多久便会意志消沉，造成抑郁症。

丁烷的最高作业允许浓度1,000 ppm（2350mg/m³）。

异丁烷 ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$ ，分子量

58.12，熔点 -159.60°C ，沸点 -11.73°C ，比重0.5510)

性质与丁烷大致相同。

戊烷 [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ，分子量72.15，熔点 -129.7°C ，沸点 36.1°C ，比重0.6264] 最高作业允许浓度为1000ppm（2950mg/m³）。

己烷 [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ ，分子量86.17，熔点 -95.34°C ，沸点 -69°C ，比重0.660，最高作业允许浓度500ppm（1800mg/m³）]

庚烷 [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ ，分子量100.20，熔点 -90.7°C ，沸点 98.4°C ，比重0.684，最高作业允许浓度500ppm（2000mg/m³）]

辛烷 [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ ，分

分子量114.22, 熔点-56.8°C, 沸点125.6°C, 比重 0.7028, 最高作业允许浓度 500ppm (2350mg/m³)]

以上的烃, 随着分子量增加麻醉性增强。吸入戊烷(浓度不明)的家兔四肢肌肉震颤, 大量吸入时这种现象消失而引起反射运动和呼吸停止, 但采用人工呼吸可以苏生。甚至犬、猫也一样, 开始是剧烈流涎, 往往有强烈的异常反射, 当反射完全消失时人工呼吸也不能见效。庚烷明显刺激皮肤, 吸入0.5% (5000ppm) 4分钟引起眩晕、身体平衡失调。由于水溶性不大, 类脂物可溶性大, 所以在身体中不会充分吸收达到麻

醉的数量, 并能迅速排出。

表—1 (1) 使小白鼠麻醉的浓度

烷	烃	mg/l	ppm
戊	烷	377	130,000
己	烷	147	42,000
庚	烷	64	16,000
辛	烷	37	8,000

关于中级烷烃的毒性, N. W. Lazarew 所得的结果示于表—1 (2) 中。

表—1—(2) 中级烷烃对小白鼠的作用 (时间: 2小时)

烷 烃	横卧极限量		反射停止极限量		致死 浓 度	
	mg/l	ppm	mg/l	ppm	mg/l	ppm
戊 烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	200 300	6700~ 10,000	未 测 定		未 测 定	
己 烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	100	28,400	反射一直进 行到临死前 故未测定		120~	34,000~
庚 烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	40	9,800			150	43,000
2-甲基己烷 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	50	12,000			75	18,000
辛 烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	35	7,500	50	11,000	因蒸气压低 无致死浓度	
2,5-二甲基己烷 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	70~80	15,000~ 17,000	未准确测定			
2,7-二甲基辛烷 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$			因蒸气压低而无作用			

挥发油（汽油）

其种类繁多，组成也并不单纯。例如从天然气采集的天然汽油，相对而言含烷烃很多。连从原油蒸馏制造的所谓直馏汽油，也根据原油产地，以烷烃为主要成分，其中烯烃或芳烃、环烷烃含量多少都不相同。特别是最近根据高辛值汽油的需要制造的烷化物（烃基化物）、重整产品等含有大量的芳香烃，而含有芳香的汽油特别有毒。所以汽油的毒性根据组成而有显著区别，不能一概而论。但大体上主要成分是烷烃和沸点80~180℃的烃，这点可以从已烷以上的辛烷、壬烷等是主要成分看出来。

汽油中毒往往出现在制造、搬运、使用汽油的地方，特别是在涂料、洗涤、萃取、橡胶、印刷厂容易发生。即使在汽油中，沸点也是特别低（50—70℃）的产品，叫做石油醚或挥发油，因为挥发性高，所以中毒机会多。例如对于猫刺激粘膜，继而兴奋，后来引起四肢痉挛、麻醉，浓度在140mg/l以上吸入3小时导致死亡。在普通汽油中，沸点高的毒性要高1.5倍，并迅速引起麻醉。

人体即使吸入15分钟 10mg/l 浓度的汽油蒸汽也无作用，呼气中不会有挥发油的臭味。据实验，对于中枢神经的作用，与吸入同浓度苯时没有差别。但是，短时间连续少量吸入挥发油，由于中枢作用会引起酩酊状态而致全身心愉快，不久引起头痛、眩晕、咳嗽、恶心、心悸，不过吸入新鲜空气后不多久又可恢复。若一时吸入大量的蒸汽，立即会引起严重的中枢神经障碍，带来特殊的震颤、痉挛、肌肉强直，皮肤变青、脉搏紊乱减少、体温降低。特别严重时反射停止、膀胱和直肠麻痹，最后心脏衰竭而致死。后遗症可见到麻痹、记忆力减退、怠惰、神经炎、肺部障碍等。吸入的汽油蒸汽的排泄，主要靠肺进行，所以呼气中带有特殊的汽油臭味。

表—1（3）汽油对人体的作用

浓度mg/l	作 用
10	能忍耐6小时而无障碍
10~20	能忍耐0.5~1小时而无急性症状和后遗症作用
25~30	0.5~1小时内有生命危险
30~40	0.5~1小时内立即死亡或以后死亡

对汽油蒸气可产生习惯性，但造成慢性中毒后，会有沉重感、头、手、足，四肢和关节刺激性疼痛、腹泻，食欲减退，消瘦，恐怖，感觉丧失，健忘，麻痹、震颤，表面神经压迫感，神经炎，贫血，咳嗽，气管粘膜刺激，肺出血等等，也会引起严重的视觉障碍。

汽油的最高作业允许浓度为500ppm（2,000mg/m₃）。

汽车、飞机使用的汽油组成特别复杂，刺激皮肤粘膜，吸入后有引起肺水肿的危险。由于高辛烷值的要求，除苯那样的高辛烷值的烃以外，还需添加四乙基铅、四甲基铅那样的抗震剂。如果接触皮肤，就要吸入大面积附着在衣服上这种蒸汽是特别危险的。此外还有其他有机金属化合物，例如Mn、Fe、Ni的羰基化合物，这些也有神经毒害作用，有引起肺水肿、肺癌之类的危险。并且在多数的燃料中，作为抗氧化剂大多加有一甲基苯胺及联胺、氨基酚的衍生物，这些能经皮肤吸收，生成正铁血红质带来血液毒害作用。

煤油

柴油

矿性松节油

重油

柴油

在汽油馏分以上的高沸点石油产品中，上述物质占多数。一般说来，对皮肤、粘膜的刺激强烈，毒性近似于汽油。由于高沸点馏分范围环烷烃、芳香烃含量增加而毒性增强。矿物油加热或喷雾产生烟雾的最高作业允许浓度 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 。另外，煤油对家兔的经口致死量为 $28\text{g}/\text{kg}$ 。

通过石油蒸馏获得的不纯的矿物油，对特异体质屡次产生长期疼痛的皮肤炎，特别对日光敏感，受光线刺激除剧烈疼痛之外，有时会产生皮肤炎、皮肤癌，过去使用锭子油曾发生过人为癌肿。十九世纪英国棉纱纺织工业高度发展时，由于作为纺锭润滑油的页岩油改为使用锭子油，发生了皮肤癌（跑锭纺织工癌）、阴囊癌，从而得到启示。

重质油中毒初期是兴奋、头痛、视听错觉等。不久便产生习惯性，越发兴奋，有时抑郁、谵语、疲劳、眩晕、耳鸣，从深沉的酩酊状态到终日睡眠，终于导致胃肠障碍、知觉丧失、记忆力减退、发声和吞咽困难、体温降低、恶感、发绀、脉搏和呼吸迟滞、胸膜炎、肺水肿等。并且慢性中毒造成血液异常（白血球减少、沉降速度降低）、结膜反射消失、眼睑震颤、膝反射增大和慢性神经炎。多数并不是因为吸入了蒸汽，而主要是液体直接接触皮肤引起经皮吸收的结果。

石蜡、液体石蜡

两者都是石油高沸点成分经过特别精炼的产品，毒性较小。吸入其蒸汽会引起呕吐、头痛、眩晕、腹泻。长期接触会引起皮肤表面发红、慢性湿疹、纤维表皮疣，有时竟会引起皮肤癌（石蜡工癌）。并且，皮下、肌肉注射会产生石蜡肿，连用喷雾吸入剂时造成咳嗽、食欲减退、疲劳和类脂物性肺炎。

在石油沸点产品中，毒害作用特别强的是润滑油。在组成上烷烃含量极少，近乎环烷烃含量。问题不只是各种添加剂，诸如抗

氧剂、耐高压高速剂、防腐剂、乳化剂、净化剂等多种类的配合，除矿物油成分引起油性皮肤炎以外，各种活性分子还造成皮肤障碍，也能经过皮肤吸收。一般说来，有毒物质的吸收，油性溶解较其单独作用时更迅速，毒性更大。

2. 单烯烃

在饱和烃即烷烃分子中，具有一个双键的单烯烃，一般说来毒性较小，麻醉作用较强。例如60%以上的乙烯和丙烯与氧气混合可用作麻醉剂。

乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，分子量28.03，熔点 -169.4°C ，沸点 -105°C ，比重1.117/g/l）

乙烯与氧的混合气体，对温血动物、小白鼠麻醉作用的出现，在70%（800mg/l）的浓度为5分钟以后，在80%（920mg/l）的浓度为3分钟以后，在90%（1,050mg/l）的浓度为1分钟以后，没有副作用和后遗症。血液中乙烯含量与浓度成正比，例如犬吸入含66~77.5%（760~890mg/l）乙烯浓度的氧气，在100CC血液中含有8~10CC乙烯，并能在两分钟以内自血液中排出，恢复也相当迅速。

人体大量吸入乙烯与空气的混合体会引起头痛，2分空气与3分乙烯的混合气体有轻度麻醉作用，引起头痛、眩晕、失神和苦闷。如同在外科手术中采用的乙烯与氧气的混合气体，据研究，80~90%（920~1050mg/l）的乙烯与10~20%的氧气的混合气体，5~10分钟虽无气管刺激但可以达到深度麻醉，甚至在3~4小时的麻醉后，停止供给气体，也能在3~4分钟以内觉醒，约在5分钟以后完全恢复正常。中毒事故往往是因为乙烯中混入了杂质，特别是一氧化碳引起的。

聚乙烯（PE）

单体乙烯聚合的聚乙烯没有毒性，也用

于医疗器械。但在静脉中长期使用聚乙烯管会造成静脉炎，这并不是由于聚乙烯本身的危害，而是因为聚乙烯中混入了各种杂质，特别是在配稳定剂之类时容易混入，因此不能无视其影响。据说聚乙烯薄膜会致癌，事实上在白鼠身上能发现产生恶性肿瘤，不过这并不是癌肿。可是当用于对聚乙烯制容器稳定性不良的液体，特别是血液或输血器具之类时，必须使用纯聚乙烯。

聚乙烯薄膜，在种类繁多的食品包装中大量使用。由于存在着聚合度低的低分子量聚乙烯，会转移到脂肪性食品中，所以美国从1958年就禁止或限制在食品包装中使用，这并非由于低级聚乙烯本身有毒，而是具有防止食品污染的意义。因此低级聚乙烯含量也需有规定，而抗氧化剂、稳定剂、着色剂的毒性自然更有必要另作考虑。另外，用于给水配管中的聚乙烯，因强度要求而配有炭黑，担担心其致癌性，这是没有根据的。还有，在长期埋入地下时，若饮水停滞会发生“土臭味”，但现在可以说这也无害于健康。

丙烯 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；分子量42.08，熔点 -185°C ，沸点 -48°C ，比重1.74g/l)。

丙烯的毒性约为乙烯的2倍，麻醉性强。110mg/l的浓度在2.5分钟后对人体引起轻度麻醉、知觉异常；260mg/l在4分钟后引起麻醉、呕吐。

聚丙烯 (PP)

最近除衣料、毛呢等纤维制品以外，还用来制各种容器。聚丙烯本身没有毒性，配用的稳定剂、抗氧化剂、改性剂、着色剂等等则成问题，这点与聚乙烯完全一样。

正丁烯 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，分子量56.10，熔点 -190°C ，沸点 -6.47°C ，比重2.33g/l)。

异丁烯 ($\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ，分子量

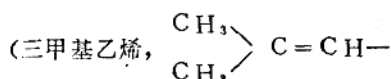
56.10，熔点 -140.35°C ，沸点 -6.90°C 比重0.5815)

属于高级烯烃，因而有强烈的麻醉性、粘膜刺激性，总而言之具有丙烯和戊烯之间的性质。

戊烯

除麻醉性以外，还有皮肤、粘膜的刺激

β ——异戊烯



CH_3 ；分子量70.13，熔点 -133.77°C ，沸点 38.57°C ，比重0.6570)。

即使在用于人体麻醉的戊烯异构体中也有异戊烯。在动物实验中能迅速而又持久地麻醉血管运动和运动中枢。对人体引起粘膜刺激、声门痉挛，除伴随着眩晕、呕吐、嗜眠、失神之外，后遗症很多，尿中带血和蛋白，痉挛、发绀、呼吸停止乃至死亡。麻醉量与中毒相接近，因此现已不再使用。

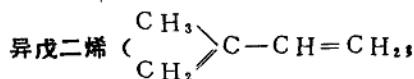
3. 二烯及聚烯烃

象丁二烯、异戊二烯那样的二烯烃，其生理作用基本上与单烯烃没有区别，强烈刺激皮肤、粘膜，高浓度有麻醉作用。

丁二烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；分子量54.09，熔点 -133°C ，沸点 -4.5°C ，比重0.650)。

据报导，动物每天吸入7.5小时6700ppm的丁二烯，在8个月内除若干例外，对生长、健康没有什么妨碍。但对于人体，8000ppm的丁二烯大致与200ppm的甲苯具有同等程度的影响。

丁二烯的最高作业允许浓度 1000ppm ($2,200\text{mg}/\text{m}^3$)。

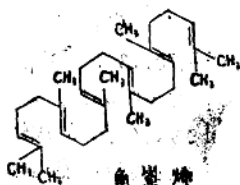


分子量68.11，熔点 -120°C ，沸点 34.076°C ，

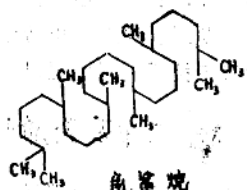
比重0.6805)。

异戊二烯，也象丁二烯一样作为合成橡胶的原料。与丁二烯一样强烈刺激皮肤粘膜，空气中有2%的浓度会刺激眼和气管粘膜，用3%的浓度可使小白鼠麻醉，用5%可致死。但对于小白鼠空气中的致死浓度为144g/l。

角鲨烯 [$C_{30}H_{50}$ ，分子量410.7，熔点约-75℃，沸点285℃(25Hg)，比重0.8584]。



角鲨烷 ($C_{30}H_{62}$ ，分子量422.80，熔点约-38℃，沸点约350℃，比重0.8115)。



大量含在鲛肝油中的角鲨烯，是略有芳香味的油类，是分子中有6个不饱和键的聚异烯，毒性很小，加氢后的饱和烃角鲨烷几乎是无毒的。

4. 炔 烃

乙炔 [$CH\equiv CH$ ，分子量26.02，熔点-81℃，沸点-83.8℃，比重0.9057(空气=1)]。

乙炔是炔烃中的代表性物质，纯乙炔具有清淡的芳香味。因为比单烯烃有更强的麻

醉作用，所以也称为 Narcylene 麻醉剂。但深度麻醉需要60%(体积)以上的浓度，由于这样的浓度爆炸危险性很大，所以实际上并不采用。

乙炔能阻止氧的作用，危害脑的氧化作用，引起麻痹晕厥，并不影响与氧化无关的生理机能。在乙炔事故中，爆炸事故比中毒更多，有关引起人体中毒的事例并不多。据说，如果吸入乙炔会成酩酊样的兴奋状态，引起昏迷、发甜、瞳孔强直、脉搏微弱不匀，觉醒后会失去有关事故的记忆。若把60%乙炔和40%氧气的混合气体用于外科手术麻醉，仅会带来恶心、呕吐、头痛。对呼吸系统和循环系统并无影响，但不能使肌肉完全松弛，因此剖腹手术困难，麻醉时曾有因心脏衰竭而致死的。

不言而喻，当经常作为杂质存在于乙炔中的磷化氢(PH_3)、砷化氢(AsH_3)等有毒物质混入时，那又当别论了。

丙炔(甲基乙炔， $CH_3-C\equiv CH$ ，分子量40.03，沸点-23.5℃)。

丁炔(二甲基乙炔， $CH_3-C\equiv C-CH_3$ ，分子量54.05，沸点-27~-28℃)。

对于大白鼠，5%(体积)(82mg/l)的丙炔，15%(体积)(320mg/l)的丁炔，在2小时以内可使呼吸停止，两者强烈刺激神经系统，但麻醉作用小。

甲基乙炔的最高作业允许浓度为1,000ppm(1,650mg/m³)。

就中级烯烃和炔烃对白鼠的作用进行了测定，其结果见表一(4)。

表一—(4)

中级烯烃和炔烃对白鼯鼠的作用

(作用时间: 2 小时)

烯 和 炔	横卧极限量		反射停止极限量		致 死 浓 度	
	mg/l	ppm	mg/l	ppm	mg/l	ppm
戊烯, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (含有若干 β -丁烯和 β -戊烯)	100~ 120	35,000 42,000	100~ 120	35,000 42,000	140~ 275	49,000 96,000
α -己烯, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	100	30,000			130~ 150	39,000 45,000
α -庚烯, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$	60	15,000	(未 测 定)			
3-甲基- α · β -丁二烯, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$	120	43,000	120	43,000	(达到 200mg/l 未致死亡)	
异丙基乙炔, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$	150	54,000	150	54,000	250	90,000

5. 芳香烃

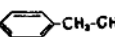
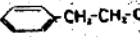
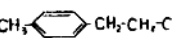
一般说来, 芳香烃毒性极大, 连其中的苯对中枢神经、血液也有很大作用。若连接有烃基侧链, 则粘膜刺激、麻醉性变大, 但在体内侧链首先被氧化成为醇, 羧酸, 所以对造机血能无妨害。此外具有两个苯核的联苯、萘、蒽在水中溶解度小, 因而毒性不

大。但是使皮肤产生炎症的作用强烈。在芳香烃中, 还有缩合了苯环的复杂的多环化合物, 特别是存在于煤焦油、汽车排烟和烟草焦油成分中的烃, 含有可能使皮肤、肺产生肿瘤和癌的物质, 即致癌化合物。

具有侧链的苯的同系物的毒性, 据 N. W. Lazarew 的研究, 其结果示于表 1 (5)。

表—1—(5) 苯的同系物对小白鼠的作用

(时间: 2小时)

苯及其同系物	横卧极限量		反射停止极限量		致死浓度	
	mg/l	ppm	mg/l	ppm	mg/l	ppm
苯, 	15	4,700			45	14,100
甲苯, 	10~12	2,700~ 3,200			30~35	8,000~ 8,100
乙苯, 	15	3,450			45	10,350
邻二甲苯, 	15~20	3,450~ 4,600			30	7,000
间二甲苯, 	10~15	2,300~ 3,400	15	3,450	50	11,500
对二甲苯, 	10	2,300			15~35	3,450~ 8,000
丙苯, 	10~15	2,000~ 3,000	15	3,000	20	4,000
异丙苯 (枯烯) 	20	4,000	25	5,000		
对甲基乙基苯 	15	3,000				
1,2,4-三甲苯 (假枯烯) 	40	8,000	40~45	8,000~ 9,000		
1,3,5-三甲苯 (均三甲苯) 	25~35	5,000~ 9,000	35~45	7,000~ 9,000		
丁苯, 	15	2,750				
对二乙苯, 	>30	>5,500				
对甲基丙基苯 	50	9,100				

苯 ( , 分子量78.11, 熔点5.5℃, 沸点80.10℃, 比重 0.8787; 白鼠的经口致死量为5.7g/kg)。

苯是使用很广的溶剂、工业药品, 有关其毒性历来就被详细研究。除对皮肤、粘膜的局部刺激之外, 苯还能由皮肤表面吸收引起中毒。吸入高浓度苯蒸气会强烈作用于中枢神经而迅速引起酩酊状态、痉挛, 继之于

强烈的兴奋作用, 在出现关节炎、志气消沉、抑郁、疲劳、嗜眠、眩晕、头痛等之后, 由于呼吸中枢的痉挛而造成急性死亡。对中枢神经的急性作用, 大致与石油类的挥发油、汽油无显著区别, 毒性宁可说是慢性中毒, 由于在低浓度反复吸入, 比一次吸入高浓度蒸气为害更大, 所以说苯是慢性组织毒物的典型。对于动物的急性中毒作用示于表一(6)。

表一(6) 苯 的 作 用

	浓 度		作 用 时 间	至 横 卧 的 时 间	至 痉 挛 的 时 间	轻度麻醉	深度麻醉	以 后 状 况
	mg/l	ppm						
兔	37	12,000	5 小时		2小时50分		5 小时	慢慢恢复
	46	14,500	3 小时		1 小时		2 小时	3 小时后死亡
	92	29,000	70分钟		9 分钟	40分钟		慢慢恢复
猫	26	8,000	6 小时	1小时10分	1小时10分	6 小时		迅速恢复
	40	12,500	2.5小时	20分钟	20分钟	2.5小时		慢慢恢复
	60	19,000	3 小时	9 分钟	9 分钟	1小时50分	2小时35分	极缓慢地恢复
	100	31,000	2.5小时	5 分钟	5 分钟	1小时10分	1小时45分	极缓慢地恢复
	170	53,000	70分钟	5 分钟	5 分钟	35分钟	50分钟	7 分钟后死亡
犬	30	6,400		1小时35分		2小时44分	7小时9分	2~3 小时后恢复
	55	17,000		8 分钟		1小时50分	3小时10分	到傍晚恢复
	80	25,000		5 分钟		1小时31分	2小时13分	翌日恢复
	106	33,000		16分钟		49分钟	1小时41分	近黄昏恢复
	123	38,500		3 分钟		25分钟	1小时5分	翌日恢复
	140	46,000		8 分钟		20分钟	30分钟	33分钟后死亡

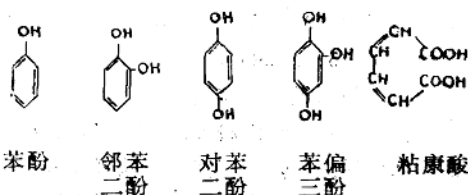
对于人体的急性症状，即使精神方面是健康的人，也可迅速地陷于酩酊状态，往往使中毒患者迷误环境、步行困难，遂招致二次性受害。大量吸入高浓度苯蒸汽会使瞳孔散大、网膜出血、体温降低、皮肤苍白、脉情浅弱、血压下降、麻痹、晕厥，这时能发现组织内出血，因呼吸麻痹、痉挛导致死亡，但也有在数日后死亡的。

据 Lehmann 说，吸入市售 90 % 苯的 3,000ppm 的蒸汽进行自己实验，几分钟后出现轻度刺激、气管内灼热感和稍许瘙痒，其后出现轻度失神，在 20 分钟后走出房间，这种状态仍继续 15 分钟，在 45 分钟以后呼气中的苯臭味开始消失。使用 5,000ppm 有更强的刺激。在后发病方面留下较轻的急性中毒，即眩晕、恶心、头痛、呼吸困难、心脏狭窄等。急性中毒 4 个月后引起典型的癫痫发作，也有患健忘症和神志迟钝的病例。

苯的慢性中毒甚至在极低的浓度也会发生，引起疲劳、头痛、嗜睡、眩晕、体力减退、瞳孔痉挛、胃痛、呕吐，有时伴有发烧。作为慢性中毒特殊的症状，首先是口，特别是上颌牙龈和鼻粘膜象败血症似地出血，发生皮肤出血，即使仅为外伤也难于止血，妇女由于早期子宫出血往往成为误诊的原因。因为苯作用于造血组织，所以会出现贫血、白血球减少、粘膜出血各种症状。若白血球值在 5,000 以下，原则上应离开作业地点，这样还能可逆性地恢复。有时也会完全破坏造血机能而造成致命性的粒细胞消失症。长期慢性中毒也有造成出血性白血病的。并且使血液富含脂肪，同时引起心、肝、肾附近血管的脂肪变性，骨坏死，在尿中能发现大量的蛋白、脂肪、血色素。对慢性中毒的感受性是很不一样的，年轻男女，特别是孕妇最敏感，有贫血症、心脏病的人感受性也很大。

苯对血液的特殊作用是在体内氧化成无毒的粘康酸，被氧化成极有毒的苯酚、邻苯

二酚、对苯二酚、苯偏三酚所呈现的毒害作用说明了这一点。



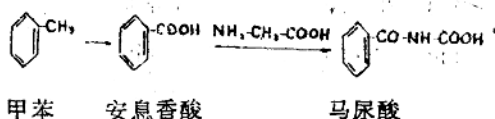
因此，苯中毒时在尿中能发现其酚类，虽然排泄很快，在吸入苯的两小时以内但也能尿中发现。并且，即使一部分酚以硫酸酯的型式排泄，也改变了尿中的无机硫酸盐和有机硫酸盐的比例。如果尿中的无机硫酸盐降至总硫酸盐 75 % 以下便是苯中毒的征候，随着抗坏血酸（维生素 C）分离的减少以早期发现苯中毒。

苯的危险浓度开始于感到臭味（1.5 ppm），引起气管刺激，即使低于此值也会造成慢性中毒。因此必须保持在远比最高作业允许浓度 25 ppm (80mg/m³) 为低的浓度。

甲苯 ()，分子量 92.13，熔点 -94.991℃，沸点 110.6℃，比重 0.866)。

如象甲苯在苯核上连接有烃基侧链，皮肤、粘膜的刺激作用就大，对神经系统的作用比苯强，但它开始就被氧化成为安息香酸（苯甲酸），所以无血液毒害作用。在贮藏中品质不良的甲苯会自行氧化，进行加氢精制的甲苯是稳定的，但以硫酸精制的甲苯含有亚硫酸，特别是在温度增高时会加速提前变质。

若将甲苯经口给予兔，其 18% 不发生变化自肺随呼气一同排出，80% 被氧化成为安



息香酸，与甘氨酸化合成为马尿酸从肾脏排泄。

F. Fabre和R. Truhaut 使兔在六周内每天各吸入8小时苯和甲苯蒸汽，进行比较实验。吸入苯6.6mg/l，就在数日内发现白血球值降低，而同克分子数的甲苯（9.5 mg/l）却未看到白血球、红血球、血小板有什么异常。原来每每作为血液毒害作用报告，是由于产品中曾含有比较多的苯所致，说明了纯甲苯无血液毒害作用。甲苯比苯更强烈地刺激皮肤、粘膜，吸入蒸汽对中枢神经的作用比苯更强，吸入8小时100~200ppm甲苯蒸汽，会发生疲劳、恶心、错觉、运动失调、乏力、嗜睡。短时间吸入600ppm引起严重疲劳、剧烈兴奋、恶心、头痛。

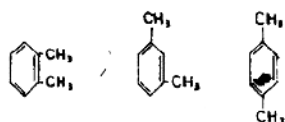
甲苯的最高作业允许浓度200ppm（750 mg/m³），但该值过高，实际上应保持在较低的浓度。

并且甲苯可以经皮吸收，溶解皮肤中的油脂，妨害皮肤的自保护作用，成为接触性皮炎的原因，但不是皮肤过敏症。甲苯还会产生习惯性、忍耐性，所以直接接触是危险的。

二甲苯（混合二甲苯，分子量106.16）

二甲苯有三种同分异构体，毒性多是有混合物的，各异构体单独作用则较少。

二甲苯异构体



邻二甲苯 间二甲苯 对二甲苯

熔点℃	-47.4	13.4	-94
沸点℃	144	13.9	136
比重d ₄ ²⁰	>0.8968	0.8684	0.854
闪燃点℃	30.6	30.0	27.8
着火点℃	640	552	—

关于苯的同系物的毒性，常常出现问题的是二甲苯。S. Moeschlin 虽然得出了二甲苯的毒性与苯相同的结论，但正如甲苯一样不进行环的氧化，烃基侧链开始就氧化成邻甲苯酸或间甲苯酸，或者是羟基甲苯酸，与甘氨酸化合，变成马尿酸的同系物而被解毒，随尿排泄，所以无血液毒害作用。

关于二甲苯的毒性，进行了与苯对比性详细研究。

家兔、白鼠在130日内，每日吸入8小时，浓度约700ppm的混合二甲苯蒸汽，没有发现引人注目的造血作用的变化。若每日吸入8小时约1200ppm，在55日内仅引起红血球、白血球减少，血小板增加。这样的浓度实际上臭味很强，粘膜刺激也远远超过200ppm的苯蒸汽对皮肤、粘膜的刺激，在工厂等地具有避免发生的条件。皮肤长时接触液体二甲苯，会发生严重的皮炎并起泡。Genarde 还发现因其他溶剂，特别是丁醇等，在人体也能看到引起同猫一样的角膜空洞。所以原来最高作业允许浓度是200ppm（870mg/m³），最近美国降为100ppm（435mg/m³）。这并非是因吸收造成中毒，而是以角膜刺激为理由的。

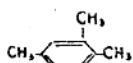
经皮肤吸收二甲苯造成的健康障碍远比苯为小。0.17ppm二甲苯感到臭味，甲苯是0.48ppm，苯是1.5ppm。这样的苯浓度有慢性中毒的危险，但对于二甲苯几乎不用担心。可是高浓度蒸汽，例如在1,000ppm以上，除粘膜损害、气管刺激之外，还出现兴奋、麻醉作用，当造成出血性肺水肿时可致人死命。二甲苯经口引起中毒的极少，不注意吞服了二甲苯或含有二甲苯的溶剂时，强烈刺激食道、胃，招致呕吐，还会造成出血性肺炎。这时，最好的办法是立即饮服液体石蜡。

二甲苯蒸汽对小白鼠的致死浓度为6,000ppm，对大白鼠的经口最低致死量为4.0g/kg。

1,3,5-三甲苯 (均三甲苯, )

分子量120.19, 熔点 -44.1°C , 沸点 164.7°C , 比重0.8637)

其毒性大致与二甲苯相同。

1,2,4-三甲苯 (假枯烯, )

分子量120.19, 熔点 -44.8°C , 沸点 169.3°C , 比重0.8762)。

1,2,4-三甲苯是均三甲苯的异构体, 两者一样, 急性中毒刺激粘膜、中枢神经, 慢性中毒引起中枢神经障碍、皮肤出血性贫血、支气管炎、肺水肿。对大白鼠肠腔注射均三甲苯致死量约为 2.0cc/kg 。

异丙苯 (枯烯, ) 分子量

120.19, 熔点 -96.9°C , 沸点 152.4°C , 比重0.8623)。

高浓度枯烯麻醉作用较强, 急性毒性远比苯、甲苯强烈得多。由于沸点高、挥发性小, 所以容易避免达到危险浓度, 但皮肤吸收的危险性大。唯因排泄缓慢而有蓄积效果。对小白鼠蒸汽致死浓度 $2,000\text{ppm}$, 对大白鼠的经口致死量为 2.91g/kg , 毒性较强。

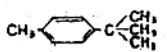
枯烯的最高作业允许浓度 50ppm (245mg/m^3)。

乙苯 () 分子量106.16, 熔点 -93°C , 沸点 136.2°C , 比重0.8669)。

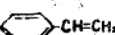
对皮肤刺激比甲苯、二甲苯更强, 其蒸汽在显示毒性的浓度以下已经刺激眼、呼吸器官的粘膜。乙苯还和甲苯、二甲苯一样, 在使中枢神经兴奋后呈现麻醉作用。在常温 (20°C) 下, 试验动物吸入饱和的乙苯蒸汽30—60分钟可致死。1% (体积) 浓度刺激粘膜, 在2—3小时内作用于中枢神经而引

起精神错乱、麻醉、死亡。对小白鼠的致死浓度为 $10,400\text{ppm}$; 对于人 $1,000\text{ppm}$ (0.1% 浓度) 已经对眼、皮肤有强烈的刺激。

乙苯的最高作业允许浓度 100ppm (435mg/m^3)。

对特丁基甲苯 () 分子量148.12, 沸点 $192-193^{\circ}\text{C}$, 比重0.8614)。

最高作业允许浓度 10ppm (60gm/m^3)

苯乙烯 () 分子量104.14,

熔点 -30.628°C , 沸点 145.2°C , 比重0.9090)。

苯乙烯有使人发笑的臭味, 25ppm 已能相当明确地辨别出来, 50ppm 使人不愉快, 不过这种浓度尚无毒害。但浓度高时强烈地刺激皮肤、气管, 若在通风不良的房间里饮食, 则会刺激胃粘膜。

浓度为 $200-700\text{ppm}$ 苯乙烯, 有令人不快、难于忍耐的臭味, 使食欲减退, 长时间吸入引起恶心和轻微弛缓感。 800ppm 时显著刺激气管、眼粘膜, 吸入4小时有轻微麻醉作用。另外, 动物实验在 $600-1200\text{ppm}$ 仅有粘膜刺激, 吸入12—20小时呈现轻微弛缓作用, 2500ppm 有强烈刺激, 同时有明显的麻醉作用, 10小时后意识不明、昏睡。并且 $5,000\text{ppm}$ 在1小时后, $10,000\text{ppm}$ 在数分钟内引起气管粘膜刺激、肺水肿内致死。

苯乙烯与苯不同, 不会慢性中毒, 即使在 $1,300\text{ppm}$ 每日吸入7—8小时, 6个月里也仅只有粘膜刺激而无吸收毒害作用。所以, 不论对人体, 对动物都没有血液毒性。苯乙烯在体内容易氧化成安息香酸、苯甘醇、苯乙醇酸, 又作为马尿酸或者是葡萄糖醛酸酯被排泄, 证明了这一点。

苯乙烯的最高作业允许浓度 100ppm (420mg/m^3)。