



常见化学毒物中毒的防治丛书

汞害的防治

孙维生 张家祝 编

石油化学工业出版社

常见化学毒物中毒的防治丛书

汞 害 的 防 治

孙维生 张家祝 编

石油化学工业出版社

It 83/07

“常見化学毒物中毒的防治丛书”为一套介绍丙烯腈、二硫化碳、有机磷农药、三硝基甲苯、苯的氨基和硝基化合物、有机氟化合物、刺激性气体、窒息性气体、羰基金属、汞等常見化学毒物中毒的防治知识丛书，将分册陆续出版。

本书为“汞害的防治”，由孙维生、张家祝编写。书中主要介绍汞中毒的毒理、临床诊断、治疗方法，以及汞“三废”的治理和汞中毒的预防措施等，对有关检验方法也作了介绍。

本书可供从事职防工作的卫生人员和工人医生学习，也可供石油化工系统有关专业的领导干部、工人和技术人员参考。

常見化学毒物中毒的防治丛书

汞害的防治

孙维生 张家祝 编

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张2³/₄字数59千字印数1—11,000

1978年1月北京第1版 1978年1月北京第1次印刷

书号15063·化256 定价0.21元

限国内发行

出版说明

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国石油化学工业战线的广大革命职工，以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，高举“鞍钢宪法”的光辉旗帜。在深入开展“工业学大庆”的群众运动中，使我国的石油化学工业得到了飞速发展。与此同时，生产过程中的劳动保护和环境保护工作也越来越得到各级领导和广大群众的重视。在党的一元化领导下，充分发动群众，在大搞技术革新、工艺改革，改善劳动条件，预防职业中毒；大搞综合利用，治理“三废”，保护环境；组织卫生人员深入生产第一线，搞好工业卫生，做好职业病防治工作等方面都做了大量工作，取得了一定成绩，积累了经验。为进一步配合此项工作的开展，我们组织有关单位编写了《丙烯腈中毒的防治》、《二硫化碳中毒的防治》、《有机磷农药中毒的防治》、《三硝基甲苯中毒的防治》、《苯的氨基、硝基化合物中毒的防治》、《有机氟化合物中毒的防治》、《刺激性气体中毒的防治》、《窒息性气体中毒的防治》、《羰基金属中毒的防治》和《汞害的防治》等一套常见化学毒物中毒的防治知识丛书，将分册陆续出版。

这套丛书从这些化学毒物的理化特性谈起，联系我国国防战线的实际情况，以通俗的语言，简明扼要地介绍了毒物的毒性、毒理、中毒表现和治疗方法，并着重叙述了预防毒物中毒的措施及有关分析化验方法等知识，可供从事职防工作的卫生人员和工人医生学习，也可供石油化学工业系统的

领导干部、工人和技术人员参考。

在本丛书的编写过程中，各编写单位的领导对这一工作非常重视，给予热情关怀和支持，编写人员认真努力，有关单位的工人和技术人员也给予积极协助和支持。在这里，我们谨表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点错误在所难免，切望读者批评指正。

目 录

第一章 概 论	1
第一节 汞及其危害的历史概况.....	1
第二节 汞的主要性能.....	2
第三节 汞的生产和用途.....	5
第二章 汞中毒	9
第一节 汞的吸收、体内分布及排泄.....	9
第二节 汞中毒的发病机理及病理变化.....	10
第三节 汞中毒的临床表现及诊断.....	12
第四节 汞中毒的治疗.....	17
附 水俣病.....	19
一、水俣病的流行病学.....	20
二、水俣病的病因和病理.....	22
三、水俣病临床表现和诊断.....	24
四、水俣病的治疗.....	27
第三章 汞“三废”的治理	28
第一节 含汞废水的来源和处理方法.....	28
第二节 汞渣的生成及回收方法.....	37
第三节 含汞废气的净化.....	44
第四章 汞中毒的预防	47
第一节 预防原则.....	47
第二节 技术措施.....	48
第三节 个人防护.....	54
第四节 医疗卫生措施.....	55
第五章 有关检验方法	57

第一节	空气中汞浓度的测定.....	57
第二节	废水含汞量的测定.....	61
第三节	废渣、污泥含汞量的测定.....	67
第四节	临床化验.....	69

第一章 概 论

第一节 汞及其危害的历史概况

汞(Hg)又称水银。我国约在三千年前就开始生产水银。在山西长治战国墓的出土文物中曾有镀金的车马饰品。当时只能用金汞齐镀金,说明汞在战国时期已有应用。在秦代以丹砂炼制水银的生产技术已很成熟,甚至秦始皇的墓中灌入水银,以为“百川江河大海”(史记·秦始皇本记)。西汉时,《淮南万毕术》是世界上最早的炼丹著作,其中完整记载了从硫化汞中提取水银的生产过程。约出现于西汉的《神农本草经》收集的无机药物中,有丹砂可以治病的叙述。东汉时,著名炼丹家魏伯阳的《周易参同契》是世界炼丹名著,其中记载了硫和汞化合成硫化汞的反应,第一次提出用两种元素合成化合物。到四世纪,晋代葛洪的《抱朴子·金丹篇》中,详细记载了丹砂与水银之间的可逆性化学反应及通过升华得到红色硫化汞的反应。我国劳动人民在长期生产和使用汞的过程中,也认识到汞对人体的危害,在与汞中毒作斗争中积累了丰富经验。明代著名医药家李时珍在《本草纲目》中明确记载了“土茯苓能解汞毒”。综上所述,汞的炼制与使用在我国有悠久的历史。

但是,在封建社会由于宗教、迷信的束缚,在我国延续了一千多年的炼丹术最后走进死胡同,以失败而告终,致使汞的炼制与使用在实践和理论上的进展都非常缓慢。

在外国，产业方面的汞中毒是从矿业上首先引起人们的注意的。在十五世纪中叶，曾有人报告过辰砂（主要成分是硫化汞）矿山工人发生的汞中毒。在十七世纪中叶，法国制毡帽工人使用硝酸汞处理兽毛，发生手指震颤。当时因为不明病因，称之为“帽工震颤症”，实际是慢性汞中毒。近年来，汞的应用范围日益广泛，它涉及到工农业生产、军工、科研各个部门。汞对劳动者的危害尚未消除，汞中毒发病率还是相当高的。汞三废对环境污染致成“公害”这一事实，在资本主义世界是日趋严重，也已引起普遍重视。

我国解放前，广大劳动人民在三座大山的长期压迫剥削下，卫生状况十分落后，劳动条件十分恶劣。反动统治阶级对工人的身体健康漠不关心，汞作业工人的中毒发病率是十分惊人的。重症病人，如汞毒性脑病屡见不鲜。

解放后，在毛主席和中国共产党领导下，工人成了国家的主人。在积极发展生产的同时，党和政府采取一系列措施，加强环境保护和劳动保护。通过工艺改革、加强企业管理，搞好个人防护，使汞中毒基本上得到控制。特别是无产阶级文化大革命以来，在党的一元化领导下，通过工人、干部、技术人员（包括卫生人员）“三结合”，积极贯彻“预防为主”的方针，在汞的三废治理、与汞害作斗争、保护环境和改善劳动条件等方面做了大量工作，取得显著成绩，积累了丰富的经验。我们相信，在毛主席革命路线指引下，在不久的将来我们完全可以战胜汞的危害。

第二节 汞的主要性能

汞，元素符号Hg，原子量200.59。在常温下，汞是唯一的液体金属，呈银白色，粘度小，易流动。在使用中容易流

散，落地后无孔不入，扩大污染，不易清除，增大危害。

汞的比重（13.6），属于重金属。其凝固点低（ -38.87°C ），沸点为 356.9°C 。汞在常温下易蒸发，一般认为在 16°C 以上即能蒸发。但据国内有人报导，某温度计厂在室温为 0°C 的生产车间，测定结果空气中仍有一定量的汞蒸气。说明在低温下汞也能蒸发。随着温度的升高，汞蒸发量亦增加，每增高 10°C ，蒸发速度约增加 $1.2\sim 1.5$ 倍。汞作业车间当室温在 0°C 时，如空气中汞浓度为 0.08 毫克/立方米时，若提高室温到 12°C ，则空气中汞浓度即为 0.15 毫克/立方米。据国外有人报导，如果室温 20°C 时空气中汞浓度为 1.84ppm ，当室温上升至 40°C 时，则空气中汞浓度可增至 8.5ppm 。

汞蒸气的蒸发量与汞的蒸发表面积大小成正比。因此，如果汞撒落于桌面或地面，散成无数小珠，则蒸发面积增大，其危害性就更大。汞蒸气往往又可吸附在建筑物墙壁、室内的器具上凝成微粒，造成汞的长期存在，再不断蒸发，这是引起慢性汞中毒的原因之一。

汞蒸气比空气重七倍。所以在静止的空气中，位置越低浓度越高。从表 1 可看出这一关系。这里提示我们在安装机

表 1 0.5 平方米的汞面上不同高度的空气汞含量 (10°C)

距汞面高度 (厘米)	空气中汞含量 (毫克/立方米)
5	1860
30	1260
100	850

机械抽风排汞毒时，进风口位置一定要低。

汞不溶于水，沉积于水底。但水层不能阻止汞蒸气挥发于空气中。我们曾实验，在一密闭的容器中，置底层一定量的汞，其上面水封水层厚15厘米，在室温（20℃左右）下经3小时后，经测定水上面的空气有一定量的汞蒸气。说明有人试图用水封防止汞蒸发，是徒劳的。经实验证明10%的食盐水溶液覆盖汞层可以完全阻止汞从底层蒸发到空气中。

汞不溶于冷的稀硫酸和盐酸。汞一般不与各种碱液发生反应。因此，金属汞进入人体消化道后，由于汞既不溶于水，也不溶于胃中盐酸或碱性肠液，几乎不被吸收，而以原形随粪便排出，不出现毒作用。有人曾实验过，给家兔灌服金属汞（2克/公斤体重），见汞几乎全部从粪便呈小珠样排出，在肾、肝、血、肌肉和脑中的汞量只占灌入量的万分之九；给大白鼠以大剂量（6克/公斤体重）金属汞灌胃连续一个月，亦未见到中毒或死亡。

汞是电的导体，但它的导电率较弱，只有银的1.58%。汞受热后有猛烈的膨胀性，受冷而剧烈收缩。

汞能溶解多种金属，除铁、铂、锰、钴、镍外，如金、银、锡、镉、锌、铅、钾、钠等许多金属都能溶于汞，生成合金，此种合金称为“汞齐”。汞齐加热时产生汞蒸气，汞被挥发掉，而其他金属则剩留下来。

汞能溶于硝酸、热浓硫酸，生成汞盐。在常温下汞不被空气氧化，加热时氧化成氧化汞。汞直接暴露于潮湿的空气中在表面容易生成灰色的氧化膜（ HgO ）。汞易与硫生成难溶性硫化汞（ HgS ），与氯反应生成氯化汞（亦称升汞， HgCl_2 ）和氯化亚汞（又称甘汞， HgCl ）。

第三节 汞的生产和用途

我国的汞储量很大，是世界上主要产汞国家之一。国外产汞最多的是西班牙，其次是意大利、南斯拉夫、苏联、美国等。

一、汞的生产

汞的生产工艺分为采矿、选矿和冶炼三步。

1. 采矿：自然界中含汞矿物已知有十七种，具有工业价值的是硫化矿，其中最主要是辰砂（ HgS ）。开采的平均品位一般在0.1%。由于硫化汞毒性较小，含量又低，故采矿的主要危害是粉尘。但辰砂中含不同量的游离汞，若游离汞高，能产生汞蒸气而造成汞害。

2. 选矿：汞矿选矿方法有手选、破碎筛选、重选、浮选，或重选浮选相结合。经过选矿处理所得辰砂精矿含汞可达15%以上。选矿职业危害是汞中毒。

3. 冶炼：汞的冶炼方法颇多，主要分火法和湿法两大类。目前，我国生产汞多以高炉火法。矿石入炉后，在高温下分解、蒸发，炉气中汞蒸气经管式冷凝器冷凝成金属汞。在冷凝系统中矿尘沉降后与冷凝的液体汞相混合而形成细松的汞食。此部分汞食经加热法使汞与矿尘分开或用打食机以挤压法把汞滴挤出来。粗汞经精炼成成品汞进行包装。

二、汞的用途

汞及其化合物的应用日益广泛，目前用汞的工业行业有百余种，主要是化学工业和电气、仪表工业。

1. 化学工业：化学工业中使用汞的行业主要是水银法电解制碱工业，以汞为原料生产医药、汞试剂、含汞油漆、有机汞农药工业，以汞及其化合物为催化剂、定位剂的有机

合成工业三个方面。据国外某些工业化国家历年来汞的消耗量统计看，化学工业耗汞量占全国耗汞量的三分之一甚至半数以上。

水银法氯碱工业是利用钠汞齐易被水解的原理，用金属汞作电极制成电解槽，电解食盐水溶液生成氯气、氢气和烧碱。此法优点可得高纯度和高浓度的碱液产品。但是，汞通过氢气、盐水系统和机械损失（包括电解车间地面冲洗水带汞）等途径对环境造成严重污染，对操作工人的健康产生危害。

以汞为原料生产的医药有甘汞、升汞、水杨酸汞、醋酸汞、汞撒利、氯汞脲、黄色氧化汞等，广泛用于消毒、利尿、治疗皮肤病、眼病等。常见的汞盐试剂有硫酸汞(HgSO_4)、硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 、碘化汞(HgI_2)、氧氰化汞 $[\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2]$ 、硫化汞(HgS)（黑色和红色二种）、硫氰酸汞 $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ 、溴化汞(HgBr_2)、溴化亚汞(HgBr)等，毒性均剧烈。由于氧化汞可与海水中的氯化钠反应生成甘汞，能防止海水侵蚀，故用氧化汞制造油漆，作为船舶的水下部分的涂料。在生产这些含汞的医药、化学试剂、油漆时，都能产生一定的含汞废水、废气，对环境造成污染，若操作工人防护不当，则会引起汞中毒。由于我国已停止生产和使用有机汞农药如醋酸苯汞($\text{C}_6\text{H}_5 \text{Hg OCOCH}_3$)、氯化乙基汞($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$)、磷酸乙基汞($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgH}_2\text{PO}_4$)等，从而根本上消除了有机汞农药的危害。

有机化工合成中以汞及其化合物做催化剂、定位剂的如：氯化汞是乙炔法生产氯乙烯的催化剂；金属汞溶于接触液（浓硫酸硝酸混合而成的混酸）生成的汞盐在乙炔水化生产乙醛过程中做催化剂；硫酸汞是生产染料中间体1-氨基蒽

酞、四氯蒽酞等过程中做定位剂。由于这些生产过程的反应温度都比较高，汞挥发严重，生产中还产生大量含汞废水，所以对环境的污染和对操作工人的危害都很严重。

2. 仪表行业：制造温度计、血压计、气压计、比重计、流量计、液面计等，多使用金属汞。在这些仪表制造过程中，首先要将汞加热提纯，除去水分和杂质，此时会有大量汞蒸气逸出。在操作时常有汞洒落地面上，尤其维修此种仪表时，汞往往流散到地面上，故在生产、检修这些仪表时都易发生慢性汞中毒。

3. 电气器材：各种太阳灯、萤光灯、石英灯、电气开关、整流器、X线球管、电子管、振荡器、水银电池等制造时，都要用金属汞，皆有发生汞中毒的可能。

4. 国防工业：利用汞、浓硝酸及酒精反应生产深棕色结晶粉末的雷汞 $[\text{Hg}(\text{CNO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ 。雷汞在干燥状态下，稍加摩擦或打击即能爆炸，多年来一直用它做起爆剂，制成雷管、引火帽、炸药。在生产和使用中都能引起汞中毒。由于雷汞粉尘对人体皮肤、粘膜均有强烈刺激性，还可引起皮炎和溃疡。

5. 冶金工业：根据多种有色金属能与汞形成汞齐的特点，汞可用于选矿，即从矿石中分离金、银等。如先以挤压法挤掉金汞齐中的汞滴，而后再加热冶炼将汞挥发掉，即可制得纯金。在金矿的选矿、冶炼工段若防护不好，往往发生慢性、亚急性汞中毒。

最近还研究成功用汞提取金属铝等。

6. 溜金业：很古以来中外都使用金汞齐进行金属物的镀金。方法是將金片加热 600°C 后加入汞（金汞比为1:9）制

成糊状金汞混合物——金汞齐。用金汞齐涂于所镀的铜胚或其他材料上，然后加热烘焙（约 400°C ）使汞蒸发，金即溜于材料上，磨光，反复几次而成。在操作中由于有大量汞蒸气蒸发到环境中，极易造成操作者急性、亚急性汞中毒。近年来，由于电镀金法代替了汞齐溜金法，这项作业汞害已有减少。但有些特殊镀件或需镀金较厚的材料，仍要用溜金，最近尚有因溜金引起急性汞中毒的报导。所以在采用溜金法时，一定要注意采取必要的防护措施，防止汞中毒发生；并要采取措施回收汞蒸气，防止汞污染环境。

7. 制毡业和制镜业：制毛毡、毡帽、毡靴等都使用硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 处理兽毛，硝酸汞有剧毒，常引起汞中毒。近年来，制毡业通过技术革新，多使用氢氧化钾等代替硝酸汞，消除了汞中毒。

制做平面镜子，以前是用汞锡合金涂于玻璃面上的方法，制作过程中汞对工人危害十分严重。近年来，经工艺改革，采用硝酸银镀银法制镜从根本上消除了汞中毒的问题。

8. 汞的其他用途：实验室中极谱仪的仪器分析要用金属汞；在刑事案件技术鉴定中摄取指纹时使用汞白垩粉；牙科医生使用汞合金（银汞齐具有快速硬化能力）作牙齿填充物补牙等，这些行业皆有过汞中毒的实例报导。

其他如，氰化汞 $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ 、氰化钾汞 $[\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN}]$ 、硫氰酸汞 $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ 、砷酸汞 (HgHAsO_4) 、铬酸亚汞 (HgCrO_4) 、磷酸亚汞 (Hg_3PO_4) 、磷酸汞 $[\text{Hg}(\text{PO}_4)_2]$ 等多种汞盐也广泛用于医药、照相、玻璃、油漆等工业部门中。此外，汞在精密铸件的铸模，原子能工业中铀原子反应堆的冷却剂及镉基轴承合金中都有应用。

第二章 汞 中 毒

第一节 汞的吸收、体内分布及排泄

在生产条件下，汞主要以蒸气形态经呼吸道侵入人体。吸入的汞蒸气由于不溶于水，一般不与上呼吸道粘膜发生反应，而直接深入细支气管和肺泡。汞的无机化合物，尤其汞盐类的粉尘经呼吸道或消化道均可侵入人体。金属汞经消化道的吸收量甚微。

进入体内的汞蒸气经肺泡膜能迅速进入血液，这与汞蒸气具有较高的脂溶性有关（金属汞在类脂质和空气间的分配系数为 25:1）。汞蒸气经肺泡膜扩散并溶解于血液的类脂质中。汞蒸气经肺的吸收量很高，动物实验证实，经呼吸道吸收的汞可占吸入量的75~100%。

汞及其化合物亦可通过皮肤而吸收，并引起皮肤局部病变和全身中毒。我们曾见到多例因皮肤直接接触金属汞引起汞毒性皮炎和全身中毒的病人。

汞进入血液后，一部分保持金属汞的形式，一部分被氧化为汞离子。吸入汞蒸气后，肝、肾、脑及眼晶体囊中发生汞的存积，这可能与这些组织最先发生元素汞被过氧化物氧化的过程有关。体内金属汞最终被氧化为二价汞离子，其氧化过程的机理尚不明了。

汞在体内的分布是不均匀的。吸入高浓度的汞蒸气后，早期肺中含汞量较多，血汞以红细胞内较高。动物实验，吸

入汞蒸气导致四肢震颤及阵挛的家兔，其小脑及丘脑含汞量高于大脑等。有人通过尸检发现人脑中以小脑部位存积汞最多，大脑白质含汞量最低，这与汞中毒患者可出现小脑细胞损害及相应的小脑症状是符合的。

但接触汞蒸气和有机汞盐的两组动物，均以肾脏贮汞量最高。汞在肾脏中主要存积于近曲肾小管，与近曲肾小管细胞的线粒体及胞浆的微粒体结合。其他器官中汞的分布量大致相近，以胸主动脉壁、睾丸及副睾的间质细胞和甲状腺中存积较多。

由于汞离子由脑和肾脏释放入血的速度远比其由血液进入组织的速度为慢，重复接触后，汞即易蓄积于脑和肾中，且贮存时间较久。汞作业者在脱离汞作业环境数月甚至数年后，仍能从尿中检出较高的汞含量，说明汞在人体中的生物半衰期可以很长。

汞离子主要经肾脏及肠道由尿、粪排泄。动物实验观察，粪汞比尿汞排出较多或大致相等。肠道排汞系由十二指肠、空肠及结肠释出。肾脏则可能主要靠肾小管直接由血液摄取汞而后随尿排出。但尿汞含量与肾脏的贮汞量并无平行关系。尿汞与粪汞的排泄个体之间有很大差异。

汞离子可以还原为元素汞经肺呼出。此外，唾液、乳汁、汗液亦可排泄少量的汞。

正常人由于有些饮食物中含有少量汞，故正常人的尿及粪中也能测出少量汞。尿汞及粪汞正常值因地区不同、检验方法不同而有差异。

第二节 汞中毒的发病机理及病理变化

汞中毒的发病机理是一个至今仍未完全阐明的问题。一