

环境卫生基准(19)

硫化氢

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

54.4152.7
606

环境卫生基准

(19)

硫化氢

联合国环境规划署
国际劳工组织 合编
世界卫生组织

高昌烈 译
范琪 洪传洁 郑乃彤 校

3k602/01

中国环境科学出版社

内 容 简 介

《环境卫生基准》由联合国环境规划署、国际劳工组织和世界卫生组织联合主持，由世界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并分册出版。每册论述一种化学物质。

本册详细介绍了硫化氢的理化性质、来源、分析方法、环境中不同的浓度对生物体影响、对人体健康危害性的评价，以及不同环境中容许标准值。

本书可供环境保护、医疗卫生和劳动保护工作者阅读，也可从事农、林、牧、渔等方面工作者以及有关科研、教学、工业设计和厂矿企业工作人员参考。

United Nations Environment Programme
International Labour Office
World Health Organization
ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 19
HYDROGEN SULFIDE
World Health Organization Geneva 1981

环境卫生基准

(19)

硫化氢

联合国环境规划署
国际劳工组织 合编
世界卫生组织

高昌烈 译

范 琪 洪传洁 郑乃彤 校
责任编辑 陈亚林

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京怀柔燕东印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经营

1989年9月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1989年9月第一次印刷 印张 1 3/4

印数1—2000册 字数 38千字

ISBN7—80010—477—X/X·258

定价：1.00元

中译本说明

联合国环境规划署、国际劳工组织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、安全预防措施等,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。

本书由郑乃彤同志负责组织翻译并作最后校定,中译本如有错误,欢迎批评指正。

国家环境保护局科技处

41286

— i —

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》文献有关的各专业领域的专家，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。

世界卫生组织硫化氢环境卫生基准工作组

工作组成员

- Dr M. Argirova, Institute of Hygiene & Occupational Health, Sofia, Bulgaria
- Dr G. C. N. Jayasuriya, National Science Council, Colombo, Sri Lanka
(Vice-Chairman)
- Dr H. Kappus, Department of Pharmacology, Medical Institute for Environmental Hygiene, Düsseldorf, Federal Republic of Germany
- Professor M. Katz, York University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Downsview, Ontario, Canada
- Mr K. Rolfe, Department of Health, Environmental Laboratory, Auckland, New Zealand (Rapporteur)
- Dr H. Savolainen, Institute of Occupational Health, Helsinki, Finland
- Professor R. P. Smith, Department of Pharmacology and Toxicology, Dartmouth Medical School, Hannover, NH, USA (Chairman)
- Dr S. Tarkowski, Institute of Occupational Medicine, Industrial Toxicology Branch, Lodz, Poland
- Mr E. Tolivia, Department of Health and Welfare, Mexico City, Mexico
- Dr V. V. Vashkova, Sysin Institute of General and Communal Hygiene, Moscow, USSR

临时顾问

- Dr T. H. Milby, Environmental Health Associates, Inc., Berkeley, CA, USA
- Dr R. C. Spear, Department of Biomedical and Environmental Health Sciences, School of Public Health, University of California, Berkeley, CA, USA

其他组织代表

- Dr D. Djordjević, International Labour Office, Geneva, Switzerland
- Dr S. Salem Milad, International Register of Potentially Toxic Chemicals, United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland
- Mrs M. Th. van der Venne, Commission of the European Communities, Directorate General of Employment and Social Affairs, Health and Safety Directorate, Luxembourg

秘 书

- Dr A. David, Office of Occupational Health, Division of Noncommunicable Diseases, World Health Organization, Geneva, Switzerland
- Dr Y. Hasegawa, Environmental Health Criteria and Standards, Division of Environmental Health, World Health Organization, Geneva, Switzerland (Secretary)
- Dr H. W. de Koning, Environmental Health Technology and Support, Division of Environmental Health, World Health Organization, Geneva, Switzerland
- Mr G. Ozolins, Environmental Health Criteria and Standards, Division of Environmental Health, World Health Organization, Geneva, Switzerland

目 录

硫化氢的环境卫生基准	(1)
1. 概要和今后研究的建议	(2)
1.1 概要	(2)
1.1.1 性质和分析方法	(2)
1.1.2 硫化氢的来源	(3)
1.1.3 环境中的水平和接触	(3)
1.1.4 对试验动物的影响	(4)
1.1.5 对人的影响	(4)
1.1.5.1 一般毒理学研究	(4)
1.1.5.2 职业接触	(6)
1.1.5.3 一般居民的接触	(6)
1.1.6 对其威胁健康的评价	(7)
1.2 今后研究的建议	(7)
2. 性质和分析方法	(8)
2.1 化学和物理性质	(8)
2.2 大气化学	(9)
2.3 采样和分析方法	(10)
2.3.1 亚甲蓝法	(11)
2.3.2 带火焰分光光度计的气相色谱测定法	(13)
2.3.3 现场固定地点自动监测	(15)
2.3.4 直接读数的手携式测定仪	(16)
2.3.5 劳动环境中空气样品的手工采样和分析	(17)
3. 硫化氢的来源	(17)

3.1 天然来源	(17)
3.2 由于人类活动而产生的污染源	(19)
4. 环境浓度和接触	(20)
4.1 室外空气中的浓度	(20)
4.2 工作地点的浓度	(22)
5. 对实验动物的影响	(25)
6. 对人的影响	(26)
6.1 一般毒理学研究	(27)
6.2 职业接触	(31)
6.3 一般居民的接触	(34)
7. 人接触硫化氢对健康危害性的评价	(36)
7.1 接触水平	(36)
7.2 实验动物研究	(37)
7.3 职业性接触的影响	(37)
7.4 一般居民接触的影响	(38)
7.5 保护公共卫生的指导方针	(38)
参考文献	(40)
附录	(45)

硫化氢的环境卫生基准

世界卫生组织硫化氢环境卫生基准工作组会议于1980年3月24日至28日在日内瓦举行。环境卫生标准组的副组长G. Ozolins先生以总干事的名义主持了这个会议。工作组审阅和修订了这个基准文件的第二稿，并评价了接触硫化氢对健康的危害。

第一和第二稿是由美国加州伯克利市环境卫生联合事务所的T. H. Milby博士和美国加州伯克利市加州大学生物医学和环境科学系的R. C. Spear博士合作起草的。对第二稿的评论是由世界卫生组织、环境卫生基准规划在澳大利亚、比利时、捷克斯洛伐克、芬兰、联邦德国、墨西哥、新西兰、波兰、美国和苏联的国家中心、在日内瓦的国际第二组织、在法国的国际工业和环境中心和在伦敦的国际石油工业环境保护协会提供的。还收到了加拿大M. Katz教授和美国R. Lillis教授的评论。第二稿完成后，还收到一些评论，这些评论在工作组会议上进行了讨论。这些评论来自世界卫生组织环境卫生基准规划在日本和英国的国家中心、在卢森堡的欧洲共同体委员会和在伦敦国际理论和应用化学联合会。

对于上述国家研究机构、国际组织及专家们的合作深表谢意。没有他们的帮助，这个文件是不能完成的。

该文件的主要根据是参考文献中所列出的已发表的原文。但也引用了一些最近发表的广泛论述硫化氢对健康影响的综述文章，包括美国国家研究委员会（1979）和美国国立

职业安全与卫生研究所(1977)的文章。

有关世界卫生组织环境卫生基准规划的细节,包括该文件中经常使用的一些专业术语的说明,可在《汞的环境卫生基准》内找到。后者是由日内瓦世界卫生组织于1976年发表的,现在已有再版。

下面是本书所用的换算系数:

硫化氢: $1\text{ppm}=1.5\text{毫克/米}^3$

$1\text{毫克/米}^3=0.7\text{ppm}$

通过与世界卫生组织环境卫生科学的一个协作中心——美国国立环境卫生科学研究所(北卡罗来纳州研究三角公园)所订的合同,本书的出版幸获美国卫生福利部的资助。

1. 概要和今后研究的建议

1.1 概要

1.1.1 性质和分析方法

硫化氢是无色气体,具有特异的臭味。它可溶于各种液体中,包括水、酒精、乙醚以及胺、碱性碳酸盐和碳酸氢盐的溶液。它可以发生多种氧化反应,其中主要产物为二氧化硫、硫酸或单质硫,反应速率和氧化产物取决于氧化剂的性质。

硫化氢的亚甲蓝比色法具有良好的特异性、准确性和敏感性,一般被认为是该物质的标准测定方法,它已被成功地用在自动连续监测,但需要非常复杂的维修设备和训练有素的技术人员。气相层析与火焰光度计联合测定是另一种测定硫化氢方法,适用于实验室或放在固定的现场作连续监测。

在职业劳动环境中,大多数硫化氢直接读数测定法会受到各种不同干扰因素的影响。在生产环境中,硫化氢的浓度可

能达到有害的水平，使用化学检气管还是有用的，因为在这种条件下，该法的可靠性及准确性补偿了它特异性稍差的缺点。

1.1.2 硫化氢的来源

硫化氢是环境中硫的天然循环中的主要化合物之一。它出现在火山气体中和在动植物蛋白质腐败时因细菌作用而产生，它也可由于细菌作用直接使硫酸盐还原而产生，一些天然气田和地热活动区域也会有一定浓度的硫化氢。

每当单质硫或某些含硫化合物在高温下与有机物接触时，可形成硫化氢。在工业上，虽然硫化氢在一些生产过程中是重要的反应物或中间产物，但它经常是人厌恶的副产品。硫化氢是下列生产过程的副产品：从含硫煤中生产焦炭、精炼含硫的原油、生产二硫化碳、制造粘胶纤维人造丝以及用Kraft工艺生产木浆。

1.1.3 环境中的水平和接触

虽然硫化氢的浓度在市区按30分钟至1小时平均计算有时可高达0.050毫克/米³ (0.033ppm)，但一般低于0.0015毫克/米³ (0.001 ppm)。在点源附近曾报导高峰浓度可达0.20毫克/米³ (0.13 ppm)。在地热区曾观察到1小时平均浓度可高达2毫克/米³ (1.4ppm)。1950年墨西哥波扎雷卡 (Poza Rica) 事故中释放出硫化氢而致死的人数来估计，接触水平很可能超过1500—3000毫克/米³ (1000—2000 ppm)。

平时，工人们接触硫化氢的浓度一般不高于许多政府规定的10—15毫克/米³ (7—10ppm) (8小时时间加权平均值)。但发生事故时，有许多报告表明接触浓度的范围可从150毫克/米³ (100ppm) 至18000毫克/米³ (12000ppm)，是

由于含大量硫化氢的工业气流渗漏逸出，或由于硫化氢在低洼地区缓慢地、不知不觉地积累所致。后者可发生于生物来源的硫化氢，例如来源于污水处理工厂和粪池。

1.1.4 对试验动物的影响

高浓度硫化氢对试验动物的影响与高浓度氰化物的影响是很相似的。氰化物抑制细胞色素C氧化酶[EC1.9.3.1]^a从而干扰了组织对氧的利用，以致影响代谢。硫化氢对细胞色素C氧化酶的纯化样品也显示有抑制作用。

对金丝雀、大鼠、豚鼠、猫、狗和山羊等不同动物的研究表明：吸入浓度为150—225毫克/米³(100—150ppm)的硫化氢时，接触几小时后导致眼和咽喉局部刺激；浓度为300—450毫克/米³(200—300ppm)吸入1小时后，眼和粘膜发炎，延长吸入可产生轻微的全身性影响；浓度为750—1050毫克/米³(500—700ppm)在1小时内产生局部炎症和轻微的全身性症状，并在几小时后死亡；浓度为1350毫克/米³(900ppm)在30分钟内出现严重全身性影响，并在1小时内死亡；当浓度为2250毫克/米³(1500ppm)时，15—30分钟内出现虚脱和死亡；浓度为2700毫克/米³(1800ppm)时立即出现虚脱、呼吸麻痹和死亡。关于试验动物长期接触低浓度硫化氢气体的影响，资料极少。

1.1.5 对人的影响

1.1.5.1 一般毒理学研究

硫化氢既是一种刺激性气体，也是一种窒息性气体。它的直接刺激是作用于眼部的湿润组织，导致角膜结膜炎，即所

^a. 在括号内酶名称后的数字是IUPAC-IUB生化名词联合委员会酶学委员会所规定的。

谓“气眼”。当吸入硫化氢时，对全部呼吸道产生刺激作用，而深部结构受损最严重，结果可能产生肺水肿。在浓度为1500—3000毫克/米³（1000—2000ppm）时硫化氢迅速经肺吸收进入血液，立即诱发呼吸急速，随后出现呼吸停止（窒息）。更高浓度的硫化氢使呼吸中枢立即产生麻痹。除非迅速重建自发呼吸或进行人工呼吸，否则其后果必然致死。这一系列事件代表了硫化氢的最重要的毒性作用。

急性硫化氢中毒的定义是：一次性接触高浓度硫化氢能迅速导致呼吸困难的作用。浓度约超过1500毫克/米³（1000ppm）时就会产生这种急性作用。亚急性硫化氢中毒一词应用于连续几小时接触浓度为150至1500毫克/米³（100—1000ppm）时所产生的中毒作用。在这样的接触范围内，最经常观察到眼部刺激症状。但有些报告曾指出，眼部刺激症状出现的阈值起始于接触硫化氢浓度16—32毫克/米³（10.5—21.0ppm）数小时之后。肺水肿可能是亚急性硫化氢中毒的一种非常重要和具有潜在的致命性的并发症。慢性中毒在很大程度上是主观感觉，其特点是患者感到疲乏，某些研究者认为这是由于间歇接触硫化氢75—150毫克/米³（50—100ppm）所致，但并非所有研究者都承认存在慢性中毒。

硫化氢具有典型的“臭蛋”臭味是众所周知的。这种气味的感觉阈值因人而异，在相当大的程度上取决于个体的敏感性；但在实验室条件下它的范围是从0.0008至0.20毫克/米³（0.0005—0.13ppm）。约在225毫克/米³（150ppm）以上时，这气体可使嗅觉器官麻痹，因此，它的气味就不能作为警告信号，有报告说，在这个浓度时，它的气味是使人恶心的甜味。

1.1.5.2 职业接触

接触高浓度硫化氢的情况出现于许多工种。石油、天然气和石油化工企业的工人有时会接触足以产生急性中毒的硫化氢浓度。在一次石油化工企业的调查中，221例硫化氢中毒病人中，总死亡率为6%，具有神经性征兆和症状者所占的比例相当大，所有病例中有40%的人需要某种方式的辅助呼吸；15%的病人发生肺水肿。

据报导，急性中毒后持久性后遗症发生在多种行业的工人中，包括下水道工人、化工厂雇员、农民、油页岩工人和试验室工作人员。大多数有后遗症的病人在发病的急性期经历过丧失知觉的阶段，但是在急性期没有失去知觉的经历而有后遗症的病例也曾报导过。

1.1.5.3 一般居民的接触

一般居民接触硫化氢的事故曾有几起报导。这种接触的影响结果轻的略感不适，重的重病和死亡。在某油田设备附近的一个小居民区里，当油田废气燃烧装置发生故障时，大量的硫化氢排放到空气中，结果使320人住院，其中22人死亡，9人有肺水肿表现，4名受害者有神经系统后遗症。当时没有测量空气中硫化氢的浓度。

某个位于地热田附近有4万人口的地区，空气中硫化氢（根据5个月连续测定）在35%的检测时间内，平均浓度超过0.08毫克/米³（0.05ppm）。在地热蒸气取暖的住所内，由于通风不良，虽然1962年前曾偶尔发生过致命的硫化氢中毒病例，但现在的主要问题是气体臭味造成的恶感。在某中等大的居民区，硫化氢从一个小的工业废水池释放出来，使硫化氢在空气中1小时平均浓度达到0.45毫克/米³（0.3ppm）。大多数的主诉与硫化氢气体的臭味有关，然而，恶心、呕吐、

头痛、丧失食欲和影响睡眠等主诉的严重程度超过了仅使人产生恶感的情况。

因长期接触低浓度硫化氢而产生的对居民的影响的研究还未见报导。

1.1.6 对其威胁健康的评价

在大气中硫化氢浓度在嗅觉阈值左右的范围内，它对人或动物都没有任何有重要意义的生物学作用。在有控制的实验室研究中，硫化氢的嗅觉阈值范围是0.0008到0.20毫克/米³ (0.0005—0.13ppm)。无论对试验现场还是对周围大气，硫化氢臭味的阈值资料还极少。不过工作小组认为0.008毫克/米³ (0.005ppm)平均时间超过30分钟，在大多数情况下不致引起对臭气的恶感。在职业工作场所，早期的毒性反应是眼部刺激，曾报导过硫化氢浓度为16—32毫克/米³ (10.5—21.0ppm)时，几小时接触后出现这种症状。工作组建议，生产场所接触硫化氢，一个工作班加权平均浓度以10毫克/米³ (7ppm)为宜，短期接触可以15毫克/米³ (10ppm)为限，后者应是10分钟或少于10分钟测定的平均值。

1.2 今后研究的建议

大气中硫化氢浓度的测定，应和其他常见的气体污染物例如硫氧化物和氮氧化物，一并进行。在远离人为污染源的地区进行研究，对建立污染物长距离迁移和扩散模式，对自然界生物腐烂分解过程的评价和更清楚地了解地球上硫的循环，都可以提供背景材料。需要更多的研究来阐明硫化氢的化学和光化学氧化反应过程。有必要研究不需要湿化学技术的个体剂量测定新方法。

研究重复或连续长期接触可引起亚急性或慢性中毒的硫化氢浓度对试验动物神经的积累性影响。急性中毒后的

心脏后遗症应在心脏正常的动物上和那些心脏已受损伤的动物上进行观察。需要做被吸收的硫化氢毒性动力学研究,还应当开始研究从含硫有机化合物中经代谢产生硫化氢的研究。

应在那些曾遭受过急性硫化氢中毒的病人中进行病例研究,观察其对心肌的长期效应。应致力于研究导致急性中毒的硫化氢剂量。对新工人进行前瞻性研究,观察在工作场所可能遇到的硫化氢浓度下长期接触会导致什么效应,将是有价值的。这项研究应包括患病率和死亡率、癌发病率、致畸以及接触不同时间所致的肺功能的变化。连续的环境调查在前瞻性研究中起重要作用,有可能时都应该做,从而提供剂量反应的数据。类似的研究应在地热区普通居民中开展,例如在新西兰的罗托鲁阿 (Rotorua) 进行,以利用其天然存在的条件。

2. 性质和分析方法

2.1 化学和物理性质

硫化氢是可燃的无色气体,有特殊的臭蛋气味。它在空气中燃烧产生淡蓝色火焰。当与空气混合时,其爆炸极限的体积比为 4.3% 至 46%。它的自燃温度是 260°C。硫化氢的相对分子量是 34.03。它的密度在 0°C 和 1.013×10^5 Pa 时是 1.5392 克/升。硫化氢与空气相对的密度比率是 1.19。

1 克硫化氢在 10°C 时溶于 187 毫升水中, 20°C 时溶于 242 毫升水, 30°C 时溶于 314 毫升水, 40°C 时溶于 405 毫升水 (根据 1977—1978 Weast 的计算)。它也溶于酒精、乙醚、甘油和各种胺、碱式碳酸盐、碳酸氢盐、和硫化物溶液中。硫化氢的蒸气压在 20°C 时是 18.75×10^5 帕, 30°C 时是 23.9×10^5 帕。它的熔点是 -85.5°C, 它的沸点是 -60.3°C (Maca-luso, 1969; Windholz, 1976)。