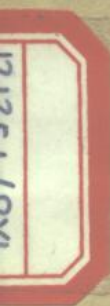


常见化学毒物中毒的防治丛书

丙烯腈中毒的防治

北京医学院劳动卫生与职业病教研组编



常见化学毒物中毒的防治丛书

丙烯腈中毒的防治

北京医学院劳动卫生与职业病教研组编

石油化学工业出版社

毛主席语录

阶级斗争是纲，其余都是目。

应当积极地预防和医治人民的疾病，
推广人民的医药卫生事业。

预防为主

在实施增产节约的同时，必须注意职工的安全、健康和必不可少的福利事业，
如果只注意前一方面，忘记或稍加忽视后一方面，那是错误的。

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得到了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》、《碳基金属中毒的防治》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，联系我国职防战线的实际情况，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
(一) 丙烯腈的理化性质	1
(二) 丙烯腈的合成与工业应用	2
第二章 丙烯腈的毒理	4
(一) 丙烯腈的毒性	4
(二) 蓄积作用	5
(三) 丙烯腈在体内的代谢	6
(四) 丙烯腈中毒的机理	8
第三章 丙烯腈中毒的临床表现	9
(一) 急性中毒	9
(二) 慢性危害	12
第四章 丙烯腈中毒的诊断	13
(一) 急性丙烯腈中毒的诊断	13
(二) 接触丙烯腈工人的体检与化验	14
第五章 丙烯腈中毒的治疗	15
第六章 丙烯腈中毒的预防	18
(一) 宣传组织工作	18
(二) 生产技术措施	19
(三) 个人防护用品和个人卫生	21
(四) 医疗卫生保健工作	22
(五) 含氰污水的处理	24
第七章 卫生检验	25
(一) 空气中丙烯腈浓度的测定	25
(二) 血清、尿中硫氰酸盐的测定	28

第一章 概 论

(一) 丙烯腈的理化性质

丙烯腈又称乙烯基氰或者氰乙烯，简称AN。它是一种含有一个不饱和键的氰的有机化合物，分子式是 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 。分子量为53.07。

丙烯腈是无色透明的液体，有一种类似青草的刺激性臭味，液体比重在25℃时为0.801。在室温下稍溶于水，在20℃时溶解度为7.3%；还可以溶于多种有机溶剂。丙烯腈具有挥发性；沸点为76~78℃；蒸气密度是1.9，25℃时蒸气压是110~115毫米汞柱，其饱和浓度达14.7%。丙烯腈是容易燃烧和爆炸的物质，它与空气混合时可燃极限为体积的8~17%。在碱性介质中容易水解，但是在中性及弱酸性介质中较稳定，水解时生成丙烯酸，还原时生成丙腈。丙烯腈在水溶液中不稳定，当水中的浓度在0.5~2000毫克/升范围时，24小时之后水中的丙烯腈浓度可以下降50~60%以上；48小时后下降80%左右；72小时可以下降90%左右。由于它的分子中含有不饱和键而容易发生聚合反应，生成聚丙烯腈，毒性减低。聚丙烯腈是白色粉末，它的结构式是：

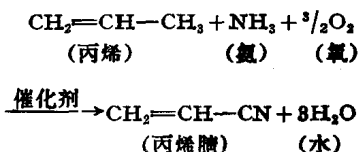
$$\text{—}[\text{—CH}_2\text{—}\underset{\substack{| \\ \text{CN}}}{\text{CH}}\text{—}]_n\text{—}$$

比重1.14~1.16，几乎不溶于水、脂

肪、弱酸和弱碱；也不溶于生物体液（如唾液、胃液、胆汁、血清及尿）。聚丙烯腈燃烧之后，可以分解产生丙烯腈和一氧化碳。

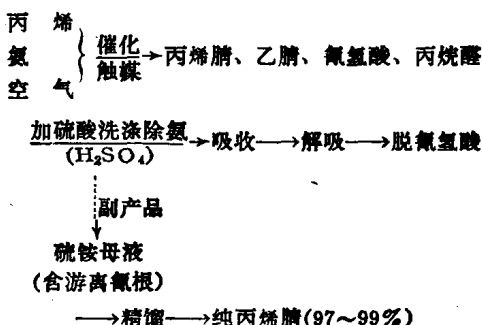
(二) 丙烯腈的合成与工业应用

1. 丙烯腈的合成 随着我国石油化学工业的发展,以丙烯为原料合成丙烯腈的方法,即丙烯氨氧化一步合成法,已经推广。其化学反应式是:



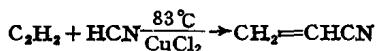
上述反应过程中还生成乙腈、丙烯醛、氰氢酸等副产物,以及未反应的剩余氨。

丙烯氨氧化一步合成法的主要工艺过程如下:



在此过程中有含多种氰化物的废水排出车间,也有含多种氰化物的废气排入大气中。

丙烯腈还可用乙炔与氰氢酸加热合成。其化学反应过程是:



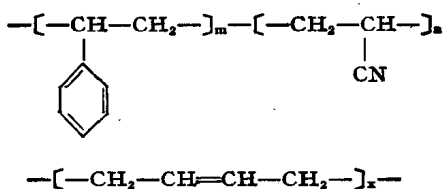
2. 丙烯腈的工业应用 早期用丙烯腈作为一种熏蒸杀虫剂,但现今一般已很少使用了。目前丙烯腈被广泛地用于合成

橡胶、合成纤维、塑料以及做为增塑剂、粘合剂的原料和印花涂料粘合剂、合成纤维无燃上浆等等。

以丙烯腈为基本原料的聚丙烯腈纤维是合成纤维中的主要品种之一，其商品名叫腈纶，也叫奥纶。它的特点是质轻、耐磨、保温性强、不易变形，性质极似羊毛，所以俗称为“合成羊毛”。适宜用做毛线、毛毯、服装、被絮，工业上用的苫布、滤布和密封用的毛毡等。聚丙烯腈纤维是以丙烯腈作单体，加上丙烯酸甲酯和衣康酸 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \right)$ 混合，在溶剂（如

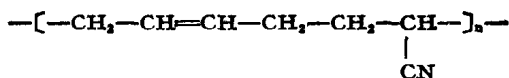
硫氰酸钠、二甲基亚砷或二甲基甲酰胺）、引发剂（偶氮二异丁腈）及退色剂（氯化亚锡）存在下，于聚合釜内进行聚合。反应后加热减压以抽除未反应的单体，并经冷凝器冷凝后进行回收。聚合液需再经过脱泡、过滤、喷丝等过程纺成丝。

上述过程，经过滤后如不经喷丝而进行干燥，制得的粉末状物质即是聚丙烯腈树脂，又叫A.B.S工程树脂。它的结构式是：



A.B.S树脂具有很好的抗冲击性，尤其是在低温时抗冲击强度很高，还有耐化学药品的侵蚀、不怕油等特性，可加工成齿轮、电机外壳、仪表外壳等各种配件。

丙烯腈单体与丁二烯共聚可制成丁腈橡胶，其结构式为：



丁腈橡胶具有耐油、耐热、耐辐射等性能，但弹性较差，不耐苯等有机溶剂。主要用于制造耐油运输带、飞机油箱内衬、密封垫片等。

此外，丙烯腈也是制造丙烯酸甲酯等等的原料。

第二章 丙烯腈的毒理

(一) 丙烯腈的毒性

丙烯腈是一种有机氰化合物，虽然早在1893年就合成出来了，但是对丙烯腈毒性的比较系统的研究，是近三十多年的事。通过各种动物不同给毒方法对其毒性进行了大量的研究，并且对中毒患者作了大量的临床观察，都证实丙烯腈的毒性较大。

丙烯腈对动物的急性毒性见表1。

表1 丙烯腈的急性毒性

实验动物	丙烯腈不同的给毒途径		
	呼吸道给毒	经口给毒	经皮肤给毒
小白鼠	吸入2小时的 LC_{50} 为510~560毫克/立方米 吸入2小时的 LC_{100} 为1200毫克/立方米	LD_{50} 为25~28.9毫克/公斤	3~7%水溶液浸尾可致死
大白鼠	吸入4小时的 LC_{50} 为1085毫克/立方米 吸入280毫克/立方米浓度，出现一时性的轻度作用	LD_{50} 为67.4~93毫克/公斤	
兔	吸入4小时的 LC_{50} 为590毫克/立方米	LD_{50} 为93毫克/公斤	LD_{50} 为225~250毫克/公斤
狗	吸入7小时的致死浓度为220毫克/立方米	LD_{50} 为250毫克/公斤	

评价毒物毒性的大小多用半数致死剂量 (LD_{50}) 或半数致死浓度 (LC_{50}) 表示。

呼吸道吸入毒物采用浓度单位, 我国以标准状况下每一个立方米空气中含有若干毫克的毒物 (毫克/立方米或简写为 mg/M^3) 表示。国外也有用 ppm 表示的。ppm 是指气体毒物在 $25^{\circ}C$ 、760 毫米汞柱大气压下, 每一百万分容积的空气中毒物所占的份数, 如 2ppm 即指百万分之二。以上两种浓度单位可通过下列公式换算,

$$ppm = \text{毫克/立方米} \times \frac{24.45}{\text{某毒物的分子量}}$$

$$\text{毫克/立方米} = ppm \times \frac{\text{某毒物的分子量}}{24.45}$$

式中 24.45 系在 $25^{\circ}C$ 、760 毫米汞柱下的克分子体积, 如果两种单位均指标准状况, 则此值应为 22.4。

除呼吸道外, 其他的给毒途径采用剂量单位, 毫克/公斤体重 (mg/kg)。

丙烯腈对实验动物的毒性, 以狗最敏感, 其次是猴、猫、小白鼠、家兔和豚鼠, 大白鼠的敏感性最差。

丙烯腈对人的急性毒性, 据报导当浓度在 35~220 毫克/立方米情况下, 接触 20~45 分钟, 可以出现粘膜刺激症状, 头部钝痛、胸闷、兴奋和恐惧感及皮肤发痒等。在 300~500 毫克/立方米浓度, 除上述症状外, 还出现呼吸道粘膜灼痛和流泪。当达到 1000 毫克/立方米时, 接触 1~2 小时甚至可以引起死亡。据国外报导, 一个十岁女孩, 在头部皮肤接触丙烯腈约 50 毫升后, 经过 4 个小时引起死亡。丙烯腈在空气中的浓度达到 21.4ppm (相当 46.4 毫克/立方米) 的时候, 人可以闻到它的臭味 (在卫生学上这种可以闻到味的浓度, 称为嗅觉阈)。

(二) 蓄积作用

蓄积作用是指工业毒物能在身体内长期停留; 多次少量的

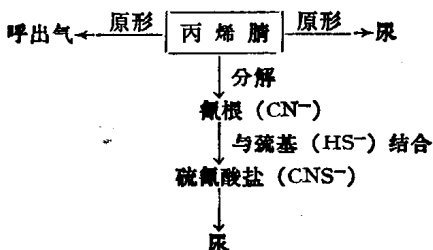
毒物进入身体蓄积到一定程度引起中毒的现象。蓄积作用强，说明毒物在体内容易停留或长期停留；蓄积作用弱反映了毒物不易在体内停留。经过多方面实验研究证实丙烯腈的蓄积作用是不强的。例如，使四只猴子每天在 56ppm (121.5毫克/立方米) 浓度的丙烯腈作用下，经过四个星期没有出现任何中毒症状。又如大白鼠在 100ppm (217毫克/立方米) 的浓度下连续接触丙烯腈八个星期以上，除了有一些轻度的嗜睡以外，没有别的症状。再如，给小白鼠腹腔注射 20 毫克/公斤体重的丙烯腈，连续四个星期，累积给丙烯腈的总量相当一次腹腔注射引起死亡的剂量的 8.9 倍，结果没有一只动物死亡。也有的实验表明，当动物受丙烯腈的作用时间更长一些，或者剂量再大一些时，是会出现一些症状的。例如，动物的体重增长速度减慢，肝脏肿大，甚至神经肌肉出现麻痹现象等。

(三) 丙烯腈在体内的代谢

丙烯腈可以从多种途径侵入人体，在工业生产过程中主要是以蒸汽形式通过呼吸道侵入人体造成危害，但对通过皮肤侵入身体也不能忽视。丙烯腈不仅可以液体形式污染皮肤引起中毒，而且可以蒸汽形式污染皮肤引起中毒。人的皮肤吸收丙烯腈的速度是相当快的，有人研究，人的前臂皮肤每一平方厘米的面积在一小时平均能够吸收 0.6 毫克丙烯腈。丙烯腈通过消化道也可以引起中毒，这种途径在工业生产环境中虽不是中毒的重要原因，但从环境保护角度看，则需要充分注意。因为，如若含有丙烯腈的工业废水处理不当，就会污染水源和粮食作物、蔬菜，进而对居民产生危害。

任何一种化学物质进入机体后，在体内都有一个代谢、转化过程。一般来讲，这个代谢、转化过程，就是有毒物质的体内解毒过程。毒物代谢的最终产物通过排泄系统排出体外。但是，

丙烯腈侵入身体之后，它的代谢、转化过程还没有完全研究清楚。因此，它从体内的排出形式和途径也不完全清楚。目前了解的丙烯腈在体内代谢，以及排出体外的途径和形式，图示如下：



通过以上的形式和途径所排出的丙烯腈总量，约占身体所吸收的百分之三十左右。其他百分之七十左右的丙烯腈如何排泄还不了解。

现在已经证明，丙烯腈在体内可以部分地分解出氰根 (CN^-)，并与体内的某些氨基酸上的巯基 (HS^-) 结合成硫氰酸盐 (CNS^-)。因此，在接触丙烯腈之后，血清和尿中的硫氰酸盐含量均增加。例如，当狗吸入丙烯腈浓度在 $24 \sim 60 \text{ ppm}$ ，4 小时，狗血清中的硫氰酸盐含量于吸入丙烯腈结束之后即达最高峰。此后 $8 \sim 24$ 小时内保持最高水平， $3 \sim 7$ 天内逐渐降低至正常范围。尿中的硫氰酸盐在给毒 24 小时左右达到最高峰，然后逐渐减少，到第 4~6 天大体上转为阴性。

大白鼠长期连续以丙烯腈灌胃（每公斤体重给 8 毫克）174 天，血清和肾脏中的硫氰酸盐均大大增加，但在停止给丙烯腈后，很快降低，迅速达到正常水平。在血清和尿中硫氰酸盐增加的同时，血清和肝脏中的巯基也相应的明显减少。

此外，还有人从丙烯腈中毒的动物血液中直接测出了无机

氰化物,以及血中有氰化高铁血红蛋白(氰根与血红蛋白——即血色素中的三价铁结合物)的存在,这就进一步证明了丙烯腈的确可以在体内起码是部分的分解出氰根。

至于丙烯腈在体内究竟是如何具体转化的,有人根据一些实验资料提出了某些设想,但是还缺乏充分的证据。

此外,丙烯腈在体内水解还可形成丙烯酰胺和丙烯酸等。

(四) 丙烯腈中毒的机理

丙烯腈引起中毒作用的机理在经过三十多年,尤其是近十几年的研究,有了一些成绩,但是在看法上至今仍有争论。主要因为丙烯腈在体内的分布、代谢转化过程了解的还不够充分。目前较为普遍的看法是丙烯腈中毒的机理有两方面的作用。

其一是由于丙烯腈可以在体内分解释放出氰根,因此产生一系列类似氢氰酸中毒的表现、症状。由于氰根能迅速与氧化型细胞色素氧化酶的三价铁结合,抑制其被细胞色素还原成含两价铁的细胞色素氧化酶(还原型),从而使组织细胞的生物氧化过程不能正常进行。因为组织缺氧,造成细胞内窒息。中枢神经系统对缺氧状况非常敏感,故而容易造成损害。在临床上形成先兴奋,后抑制的现象。经实验证明,丙烯腈确有使动物的细胞色素氧化酶被抑制的作用,但是细胞色素氧化酶活力被抑制的水平并不很严重。这也说明了丙烯腈在体内分解释放出氰根作用,仅是丙烯腈中毒机理的部分原因。除此之外,说明丙烯腈在体内分解释放出氰根的依据,还有下述几点:即丙烯腈中毒后,血液中无机氰及氰的代谢产物硫氰酸盐的出现;血液可测出氰化高铁血红蛋白;以及氰化物急性中毒的急救药物——亚硝酸钠和硫代硫酸钠对丙烯腈中毒急救也有一定的解毒作用等。

其二，丙烯腈分子本身具有毒作用。现已证明丙烯腈对呼吸中枢有直接的麻痹作用，中毒患者在临床症状上有呼吸变化。丙烯腈所致的呼吸中枢麻痹可用人工呼吸和呼吸中枢兴奋药物缓解。

此外，丙烯腈对皮肤、粘膜还有一定的刺激作用。

以上所述是丙烯腈急性中毒的机理，至于丙烯腈慢性危害的机理现在还不清楚。

在丙烯腈的生产过程中，尚有一定量的含氰副产品（如氰氢酸、乙腈等），以及丙烯醛生成，这些化合物也会污染作业环境。它们与丙烯腈共同存在时，对人体的综合影响，即毒物的联合作用问题值得引起注意。但是现在研究的尚不充分，今后需在临床上和实践中加强调查研究。

第三章 丙烯腈中毒的临床表现

（一）急性中毒

生产过程中发生的急性中毒，多是吸入丙烯腈蒸气所引起的。中毒症状出现的时间早晚和严重程度与当时空气中丙烯腈蒸气的浓度高低，以及在这个环境中停留的时间有关系。丙烯腈浓度愈高，停留时间愈久，症状出现的就愈早，病情也较重。中毒症状一般多在吸入丙烯腈后1~2小时内出现。高浓度下，可以在几分钟到十几分钟出现明显症状；但也有吸入后十几小时出现症状的。有人观察到，吸入高浓度而发病迟者，病情则较严重。

丙烯腈轻度中毒的症状，主要是轻度的头痛、头晕、恶心、呕吐等；伴有粘膜刺激症状，如咽部有异物感。

严重中毒者，头痛、头晕明显加重，还出现胸闷、呼吸困

难，上腹部不适、恶心、呕吐，手足麻木、烦躁不安、心悸、多汗、全身酸痛、食欲减退，以及口干等。体温可以升高。

临床体征多见患者颜面潮红，眼结膜充血，脉快，呼吸减慢，口唇和四肢末端发绀和意识朦胧，严重者甚至可以昏迷、惊厥。有的病例肝功能有变化，血液转氨酶活力升高（个别报导患者可出现瞳孔缩小，肺部水泡音）等。

经过急救，以上症状和体征，一般经过4~5天后大体上消失。头痛、头晕、无力和不时的有恶心感、上腹部不适等症状，尚可存在一些时候。也有报导，丙烯腈急性中毒后，可遗有神经系统的一些症状，如因脊髓的前角细胞（运动神经元）受损害，导致肌肉萎缩和肌颤；或者感觉障碍型的多发性神经炎；这些症状则需要较长的时间才能恢复。

据国外报导，丙烯腈中毒严重的可以造成死亡，死前出现肺水肿、心动过速、体温下降，最后因呼吸衰竭而死亡。儿童对丙烯腈的敏感性较成人高。

实验动物丙烯腈急性中毒时，还可以见到血压、心电图、脑电图均有一定的变化。

丙烯腈液体和蒸汽均可以引起接触性皮炎（有人认为是过敏性皮炎）。当皮肤直接接触到丙烯腈十几小时左右，接触部位出现红斑、肿胀、瘙痒，形成明显的小丘疹、小水泡。这种皮炎症状，还可以逐渐扩展到接触过丙烯腈之外的四周皮肤，出现红肿等症状。

【附】病例

例1. 某化工厂工作同志，不慎把盛有20升丙烯腈液体的瓶子打破，丙烯腈洒在地面上，工人们立即用水冲洗地面。参加抢救的工人先后在现场停留了几分钟到20分钟。结果造成不同程度中毒的有十四人，其中九例入院治疗。这九例中发病时

间早晚不一，最早一例在事故发生40分钟后发病，60分钟后发病的四例，两小时后发病的二例，13~14小时后发病的二例。迟发者病情较重。

中毒患者自觉头晕、头痛、胸闷、上腹部不适、恶心、呕吐、手足麻木等较多见。其中三例患者有明显的呼吸困难，呈张口呼吸，并出现过3~5分钟的短时期呼吸抑制。其次症状有烦躁、恐惧感、心悸、多汗、食欲减退、全身酸痛等。体征多见意识朦胧、颜面潮红、结膜充血、脉速、口唇及四肢末端发绀、呼吸减慢，少数患者出现眼睑和手指震颤、膝腱反射亢进，以及四肢末梢痛觉减低等。

以上症状和体征经过急救治疗，一般有4~5天时间大部消失，仅余有头痛、头晕、上腹部不适、气短等症。出院后1~2周有六例患者出现头晕、头痛、上腹部不适、气短等加重，并有恶心、呕吐、不能进食、手足麻木、两下肢异常沉重感、不能行走，生活不能自理；且有哭笑无常似癔病发作。经检查，患者心率快，眼睑、手指震颤，上下肢痛觉减低（无明显边界）。经治疗，于2~3个月到半年恢复。

实验室检查，血、尿常规，心电图均基本正常。血清谷-丙转氨酶有三例升高，约6个月后恢复正常。

例2. 患者于某日下午取丙烯腈聚合物时，自觉车间内丙烯腈气味很大，当时患者没戴口罩、手套。工作2~3小时，感到恶心、头晕。至夜出现头痛、全身乏力、双手发红、发痒，手指间有小水泡，下肢瘙痒，左腿浮肿、有铜钱大的红色斑丘疹。次日头痛加重，精神萎靡，全身软弱无力，烦躁不安、食欲不振、气闷、嗜睡。皮肤瘙痒加重、手浮肿不能握物。左腿浮肿加重，红斑融合成大片，颜色深红发热。

发病三天后就诊，服抗组织胺类药物和镇静药，浮肿减轻、