

公害与毒物、危险物

(有机篇)

〔日〕堀口 博著

化学工业出版社

公害与毒物、危险物 (有机篇)

〔日〕堀口 博著

刘文宗、张凤臣、车吉泰、金春植、王喜仁 译

包 文 滁 校

化学工业出版社

内 容 提 要

日文“公害与毒物、危险物”一书，共五篇——总论篇、无机篇、有机篇、分析篇、处理篇。本书为有机篇的译本，主要记载各种有机化合物（直链烃、芳烃、醇、酮、醛、羧酸、醚、酯及其含氮、含卤化合物、生物碱、苷类、抗菌素等）的毒作用及所引起的公害。可供从事化工、医药卫生、环境保护的广大工农兵、革命干部、革命师生和工程技术人员参考。

本书由刘文宗、张凤臣、车吉泰、金春植及王喜仁等同志译出，经包文瀚同志审校，并由北京医学院劳动卫生教研组审阅。

公害与毒物、危险物 (有机篇)

〔日〕堀口 博著

刘文宗、张凤臣、车吉泰、金春植、王喜仁 译
包文瀚 校

•

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

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850×1168¹/₃₂印张23³/₄字数629千字印数1—5,120

1980年5月北京新1版1980年5月北京第1次印刷

书号15063·3185定价2.90元

(根据原石油化学工业出版社纸型重印)

有 机 篇

有机化合物的种类繁多，而且就其毒害作用来说，比无机化合物更为复杂。对无机化合物，除个别例外，原则上均以各元素所具有的毒作用特点来表现，而有机化合物的特征是：毒作用不仅与其形成元素的种类有关，而且与该元素的结合状态，即化学结构的不同而有明显的差别。可以认为有机化合物是以烃为主体，并可根据所引进的各种取代基团的种类来大体上判断其共同的毒性或毒作用，但有机化合物的特点是异构体的种类多，并且，即使是同一系列的化合物，也由于分子量的变异范围很大，其毒作用也明显不同。例如，从结构上看虽然都可以看作是烃类，但其中除直链烃（石蜡）外，还有几个毒性不同的系列。就直链烃本身来说，它的低分子量的甲烷、乙烷……等的毒性虽然较小，但可引起爆炸的危险性较大；然而，若分子量更大时，则其麻醉性和毒性均增加，在具有 $C_8 \sim C_{16}$ 的中级烃时，即可引起神经系统的障碍，并强烈地刺激呼吸器官。当分子量进一步增加时，虽然刺激性有降低的趋势，但却能损伤皮肤，甚至有产生皮肤癌（石蜡癌）的危险。此外，一般在烃的分子内如有双键、叁键存在时，刺激性和毒性均有增强的趋向，但这与其键的所在位置有很大关系，特别是在芳烃中有毒的化合物较多，低级的芳烃有强烈的神经毒，而在中级或高级的芳烃中多含有致癌（焦油癌）物质。

这样，即使仅由碳和氢构成的有机化合物（碳氢化合物），其毒性也会随结合状态（化学结构）和分子量的不同而不同，若再含有其它元素、取代基团，结构更为复杂时，对其毒性的判断就更为困难。分子量非常大而稳定的高分子化合物，其本身是无毒的，对于这类粉末状物质也不必考虑它可能产生的爆炸危险

性，但有时却能引起类似无机粉尘引起的矽肺、石棉肺、煤肺、铁肺、铝肺等尘肺性疾病。由于纺织、纤维、纸浆、发酵等工业污水中所含的微小纤维影响鱼类的腮呼吸而致死（窒息死）的公害也属于此例。此外，从结构上看一般认为毒性不大的皂角苷中也含有剧毒的物质，因此有机物的毒作用与化学结构的关系是相当复杂的。

另外，在家庭和工厂里大量使用的洗涤剂（表面活性剂）所引起的皮肤损伤，及其随废水排放流入湖泊所造成的皂泡公害问题至今亦未完全解决，还有作为洗涤餐具、食品用的洗涤剂的残毒问题，亦曾一度引起过很大争论。目前，用过的表面活性剂，大部分在排放后的几天内，借微生物氧化分解（生化氧化）而使之无害，但表面活性剂的种类甚多，其毒性大小的差别也很大，其中有极毒的物质，所以必须特别注意在使用过程中及排放后的毒性所引起的公害。在我们的研究室里以数种表面活性剂对金红鲃鱼所作的毒性实验结果来看，作为大家日常使用的香皂原料的硬脂酸钠的毒性非常小，但作为其它肥皂的主要原料如油酸钠，其毒性就比前者约大 8 倍。对鱼的毒性来说，除其本身固有的毒作用外，当然还必须考虑对腮呼吸的影响，而且其毒性还与双键有关。如亚油酸钠的毒性即为油酸钠的 2 倍。此外，在饱和脂肪酸皂中椰子油皂的主要成分为十二烷酸钠，其毒性约为硬脂酸皂的 15 倍。但是，当脂肪酸皂液排放流入江河时，因江河为硬水且含有多种无机盐，故使发泡性减少，并因多数变成不溶性皂，所以对鱼虾的影响也比较小，但作为家庭洗涤剂大量使用的软型皂 DBS 的稳定性很大，毒性很强。另外，称为中性洗涤剂被广泛应用的高级醇洗涤剂，对鱼类的毒性也很大，必须引起注意。

与这些阴离子表面活性剂相比，聚乙二醇酯型的非离子表面活性剂的毒性则极低，几乎接近于无毒。同一体系的醚型表面活性剂的毒性则相当强，但 Span, Tween 型的山梨糖醇酐衍生物几乎接近无毒。通常作为杀菌消毒用的洗手剂的转化皂（阳离子交换树脂），众所周知，其毒性极大，Tego 型的两性肥皂其毒性与

此大致相同，但毒性较小的所谓有特殊结构的Emcol E-607（转皂）其毒性大致与DBS相同，但它比较容易水解，这一点则与DBS不同。

Sodium stearate

$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{16}-\text{COONa}$ （鱼毒性） $\text{LD}_{50}=350\sim380\text{ppm}$

Sodium laurate $\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{10}-\text{COONa}$ 25ppm

Sodium caprinate $\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_8-\text{COONa}$ 43ppm

Sodium oleate 45ppm

$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_7-\text{CH}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_7-\text{COONa}$

Sodium linolate 20ppm

$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_2-\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_2-\text{COONa}$

$\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COONa}$

Marseilles soap 100ppm

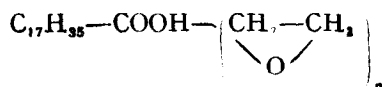
Sodium dodecyl sulfate 5~8ppm

$\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{10}-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{Na}$

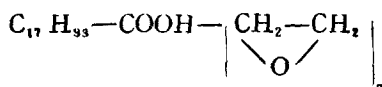
Sodium dodecyl-benzene sulfonate 30~33ppm



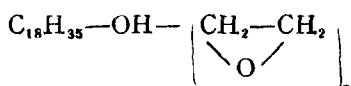
Polyethylene-glycol monostearate 500ppm



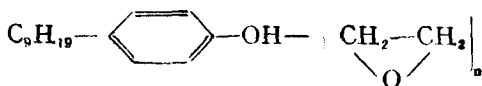
Polyethylene-glycol monooleate 500ppm



Polyethylene-glycol oleyl-ether 5ppm

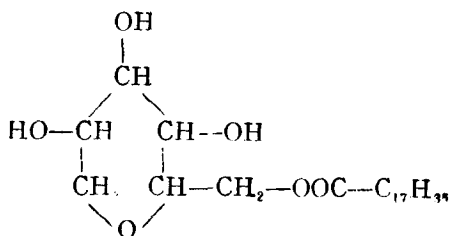


Polyethylene-glycol nonyl-phenol-ether 25ppm

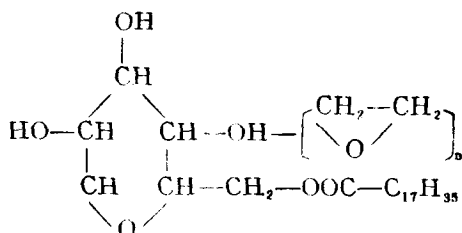


Sorbitane-monostearate

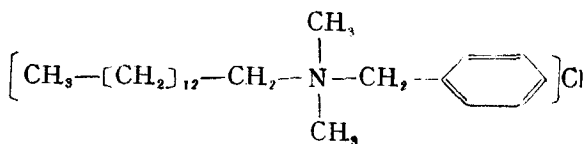
500ppm



Polyethylene-glycol sorbitane-monostearate 500ppm

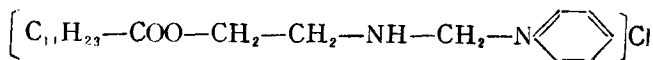


Myristyl-dimethyl-benzalconium chloride 1~3ppm



Lauroyl-colamino-formyl-pyridinium chloride

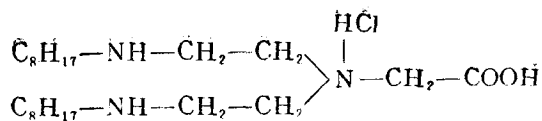
30~35ppm



N-Di(amino-ethyl)-iminoacetic acid

hydrochloride

3ppm



如上所述, 仅就表面活性剂一种物质为例, 由于结构上的微小差别, 其毒性 (鱼毒性) 就有明显的不同。因此对我们日常生活中接触的结构极其复杂的有机化合物, 特别是由各种成分所构成的合成物或天然物的毒性, 若想得到一个简单概括的结论是很不容易的事。

目 录

第一章 烃	1
1. 烷烃	1
2. 单烯烃	8
3. 二烯和多烯烃	10
4. 炔烃	12
5. 芳香烃	14
6. 环烷烃	38
7. 萜烯烃	41
第二章 卤代烃	47
1. 氟代烃	48
2. 氯代烃	57
(1) 氯代烷烃	60
(2) 氯代烯烃	68
(3) 氯乙炔	73
(4) 氯代芳香烃	74
(5) 有机氯化物杀虫剂	82
3. 溴代烃	91
4. 碘代烃	99
第三章 醇及卤代醇	113
1. 脂肪族醇	113
2. 芳香族醇	126
3. 环烷醇	127
4. 多元醇	128
5. 卤代醇	132
第四章 酚及卤代酚	136
1. 酚	136
2. 卤代酚	152
第五章 醚	163
1. 醚	163
2. 环氧乙烷	185
3. 呋喃和四氢呋喃	191
4. 吡喃	192
5. 对-二氧己环	196
第六章 醛	198
第七章 酮	213
1. 脂肪族酮	213
2. 芳香族酮	221
3. 环烷基、萜烯系、甾系酮	233

第八章 羧酸	241
1. 饱和脂肪酸	242
2. 不饱和脂肪酸	254
3. 脂肪族二元酸	256
4. 脂肪族羟基酸、酮酸	259
5. 芳香族羧酸	262
6. 含酚羟基的羧酸	275
7. 环烷酸和其它羧酸	278
8. 羧酸酰胺(酰胺)	281
9. 内酰胺	295
第九章 酯类	300
1. 脂肪族一元羧酸酯	300
2. 脂肪族羟基羧酸酯	317
3. 芳香族的一元羧酸酯和 羟基羧酸酯	318
4. 脂肪族二元羧酸酯	318
5. 芳香族二元羧酸酯	327
6. 内酯	333
第十章 硝基化合物	344
1. 硝基烷烃	344
2. 硝基烯烃	348
3. 硝基芳香烃	348
4. 氯代硝基烃	357
5. 硝胺	360
6. 硝基苯酚	367
7. 硝基羧酸	376
8. 硝基呋喃	378
第十一章 亚硝基化合物	380
第十二章 氨基化合物	383
1. 脂肪族胺	383
2. 乙撑亚胺	393
3. 多甲撑胺	398
4. 芳香族胺	400
5. 氨基苯酚	424
6. 氨基羧酸	427
7. 氨基醇	432
8. 季铵化合物	452
第十三章 重氮化合物	461
第十四章 偶氮化合物	464
第十五章 胍和脒	467
1. 胍化氢	467
2. 脒	472
3. 胍醇	480
4. 氨基脒	481
5. 异脒	482
第十六章 氰酸和异氰酸	485
第十七章 脲和胍	491
第十八章 氨基甲酸	511

第十九章 磺酸和亚磺酸	518
1. 磺胺	527
2. 亚磺酸	544
第二十章 砷和亚砷	545
第二十一章 硫醇	553
1. 脂肪族硫醇	553
2. 芳香族硫醇	558
3. 杂环族硫醇	559
第二十二章 硫醚	565
1. 噻吩	570
2. 噻吨酮	572
第二十三章 硫脲	574
第二十四章 硫氰酸及异硫氰酸	578
1. 硫氰酸	578
2. 异硫氰酸	581
第二十五章 黄原酸	583
第二十六章 硫代氨基酸及二硫代氨基酸	584
第二十七章 吡咯及吡咯烷	590
第二十八章 吡唑，咪唑，三唑，四唑	596
1. 吡唑	596
2. 咪唑	596
3. 三唑	604
4. 四唑	605
第二十九章 吡啶，喹啉，吡啶	606
1. 吡啶	606
2. 喹啉	623
3. 喹啉及异喹啉	623
4. 吡啶	629
第三十章 二嗪及三嗪	634
1. 二嗪	634
2. 三嗪	634
第三十一章 噁唑及噁嗪	648
第三十二章 噻唑，噻嗪，吩噻嗪	652
第三十三章 生物碱	674
第三十四章 苷	697
1. 除虫菊酯	697
2. 鱼藤酮	712
第三十五章 抗菌素	713

第一章 烃

烃类 (Hydrocarbon) 包括许多系列, 因而其毒性亦不同。普通饱和烃的毒性较小, 低级饱和烃稍有麻醉作用, 而中级烃的刺激性、麻醉作用有所增加, 高级烃中则有的是具有致癌性 (石蜡癌) 的有害物质。具有一个 (单烯烃) 或两个 (双烯烃) 双键的烯烃类, 其刺激性和麻醉作用均较强, 具有叁键的炔烃类作用最强。在芳烃中, 低级物的刺激性、毒性均最强, 但随着侧链的增加其刺激性虽增强, 而毒性却降低, 在多环芳烃中, 则有致癌性 (焦油癌) 强的物质。因此由于吸烟或在大城市里长期吸入汽车尾气中的焦油成分而引起肺癌等事实, 已成为当前卫生保健、环境保护上的重要问题。

1. 烷 烃

在常温下呈气态的饱和烃, 具有微弱的麻醉作用, 但毒性较小。

甲烷 [Methane, Marsh gas, 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、无臭、毒性较小的气体, 是天然气、矿井气的主要成分, 其爆炸性比毒性更为危险。其毒性因实验动物而异, 但据报告⁽¹⁾称: 人体吸入甲烷与氧容积比为 5:1 的混合气体数小时, 并未呈现麻醉作用; 另有报告⁽²⁾则称: 即使吸入 50~80% (330~520 毫克/升) 的甲烷也只引起头痛、困倦 (作用时间不详)。只有在浓度极高时, 才会出现因缺氧、窒息而引起的中毒现象。

乙烷 [Ethane, 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 (Propane, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; 分子量 44.09, 熔点 -187.7

℃, 沸点 -42°C , 比重1.832)

以上都具有大体相同的性质, 只有吸入高浓度的气体才呈现麻醉作用。

工作场所丙烷最高容许浓度为1000ppm(1800毫克/立方米)

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

丁烷的麻醉作用比低级烃更强, 如果吸入含丁烷5~6%的空气达30分钟时, 即稍现意志消沉、抑郁。

工作场所丁烷的最高容许浓度为1000ppm(2350毫克/立方米)。

异丁烷(Isobutane, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$; 分子量58.12, 熔点

-159.60°C , 沸点 -11.73°C , 比重0.5510)

它具有与丁烷大致相同的性质。

戊烷(Pentane, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$; 分子量72.15, 熔点 -129.7°C , 沸点 36.1°C , 比重0.6264; 工作场所最高容许浓度 1000ppm(2950毫克/立方米))

己烷(Hexane, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$; 分子量86.17, 熔点 -95.34°C , 沸点 -69°C , 比重0.660; 工作场所最高容许浓度 500ppm(1800毫克/立方米))

庚烷(Heptane, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$; 分子量100.20, 熔点 -90.7°C , 沸点 98.4°C , 比重0.684; 工作场所最高容许浓度 500ppm(2000毫克/立方米))

辛烷(Octane, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$; 分子量114.22, 熔点 -56.8°C , 沸点 125.6°C , 比重0.7028; 工作场所最高容许浓度 500ppm(2350毫克/立方米))

上述烃类的麻醉作用随分子量的增加而增强⁽³⁾, 吸入戊烷(浓度不详)的家兔可引起四肢肌肉震颤, 当大量吸入时此现象消失, 但引起反射作用和呼吸的停止, 需经人工呼吸后才可复

表 1-1 烷烃使小鼠麻醉的浓度

烷 烃		毫克/升	ppm
戊	烷	377	130000
己	烷	147	42000
庚	烷	64	16000
辛	烷	37	8000

苏。对狗、猫也同样，开始时流涎很多，有的往往产生强烈的异常反射，有的则反射作用完全消失，以致实施人工呼吸也不能见效⁽⁴⁾。庚烷的皮肤刺激性很强，当吸入0.5%（5000ppm）的庚烷4分钟时，即可引起眩晕、平衡失调。因其水溶性小，而易溶于类脂质，所以在生物体中不等它吸收到麻醉剂量，就被很快地排出。

关于中级烷烃的毒性，据N.W.Lazarew⁽⁵⁾的实验的结果见表1-2。

汽油 (Gasoline)

汽油种类不一，其组成也不是单纯的物质，例如从天然气中取得的天然汽油 (Natural gasoline) 中含饱和烃比较多，蒸馏原油所得的直馏汽油 (Straight-run gasoline)，虽然其主要成分分为饱和烃，但由于原油产地不同，含有少量的烯烃或芳烃，且环烷烃含量多少也不相同。特别是最近，采用烷基化 (Alkylate)、重整 (Reformate) 等方法所制得的高辛烷值汽油中，含有大量的芳烃。汽油的毒性因其组分不同而有显著差异，但笼统地认为含有芳烃的汽油就特别有毒是不适当的。因为其主要成分基本上是沸点为80~180℃的饱和烃，即己烷以上的辛烷、壬烷等。

汽油中毒常见于在其制造、搬运、使用等场所，特别是在涂料、橡胶、印刷厂和洗涤、抽提操作中容易引起。在汽油中，特别是沸点低的产品 (50~75℃)，通称为石油醚 (Petroleum ether) 或挥发油 (Benzine)，因挥发性大，故中毒机会多，例如

表 1-2 中級烷烴對小鼠的作用 (作用時間: 2小時)

烷 烴	側臥的極量		停止反射的極量		致死濃度	
	毫克/升	ppm	毫克/升	ppm	毫克/升	ppm
戊烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	200~300	6700~10000	未測定	未測定	未測定	未測定
己烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	100	28400	(因反射作用直到死之前仍在繼續, 故未測定)		120~150	34000~43000
庚烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	40	9800			75	18000
2-甲基己烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50	12000			75~80	17000~20000
辛烷 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	35	7500	50	11000	(由于蒸氣壓小未能達到致死量)	
2,5-二甲基己烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70~80	15000~17000	(測定不準確)			
2,7-二甲基辛烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$					(因蒸氣壓小故沒有作用)	

对猫开始刺激粘膜，进而兴奋，最后引起四肢痉挛终致麻醉。在浓度为140毫克/升以上，吸入3小时有的可导致死亡，普通的汽油，虽然其沸点较高，但其毒性则约大1.5倍，很快引起麻醉。

对人体在蒸气浓度为10毫克/升时，即使吸入15分钟也没有作用，呼气中也没有汽油的臭味。按Lehmann⁽⁶⁾自己的实验：吸入和苯相同浓度的汽油时，对中枢神经的作用与苯没有差别。但是，若继续短时间吸入少量汽油时，由于对中枢神经的作用，则会呈现醉意而有愉快感，但不久即引起头痛、眩晕、咳嗽、恶心、心动过速，但如吸入新鲜空气后不久即可恢复。若一时吸入大量蒸气时，立刻会引起严重的中枢神经障碍，并产生特有的震颤、痉挛、肌肉强直、皮肤青紫、脉搏不整而且减缓，体温下降，特别严重的情况下则出现反射停止，膀胱和直肠麻痹，最后引起心力衰竭而终于致死。其后遗症则有麻痹、记忆力减退、倦怠、神经炎、肺损伤等。因吸入的汽油蒸气，主要是通过肺排出，所以在呼气中带有特有的汽油臭味。

人对汽油蒸气是能产生习惯性的，但当形成慢性中毒时，就会感到头部及手足有沉重感、四肢和关节有刺激性疼痛、并有腹泻、食欲减退、肌肉松弛、恐惧、知觉障碍、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，有时也可能出现严重的视觉障碍。

工作场所汽油的最高容许浓度为500ppm（2000毫克/立方米）。

用于汽车、飞机燃料的汽油组成是更为复杂的，能刺激皮肤粘膜，吸入后有引起肺水肿的危险。因需要高辛烷值的汽油，故除加入苯之类高辛烷值的烃类外，还必须添加四乙铅(TEL)、四甲铅(TML)一类的抗爆剂(Antiknock dop)，所以当它接触到皮肤，或大面积洒在衣服上，或吸入这种汽油蒸气，都是特别危险的。此外，如果掺入其它有机金属化合物，例如Mn、Fe、Ni的羰基化合物时，这些物质对神经系统均有毒作用，且有引起肺水肿、肺癌等危险。另外，在许多燃料中往往添加甲基苯胺(Mono-

表 1-3 美国直馏汽油的组成, % (容量)

产 地	烷 烃	烯 烃	环 烷 烃	芳 香 烃
宾夕法尼亚州 (Pennsylvania)	92.3	2.3	1.2	4.2
	77.9	2.2	13.0	6.9
	73.6	4.0	23.2	0.0
俄克拉何马州 (Oklahoma)	69.8	1.6	23.7	4.9
	74.8	3.7	17.9	3.6
肯塔基州 (Kentucky)	69.1	3.4	23.0	4.5
加利福尼亚州 (California)	57.2	5.1	34.9	5.1
阿肯色州 (Arkansas)	66.3	7.9	14.5	11.3
德克萨斯州 (Texas)	69.4	3.2	27.4	6.0
	95.4	1.7	0.0	2.9
	66.0	2.2	23.1	8.7
密执安州 (Michigan)	85.2	2.9	7.4	4.5

表 1-4 汽油对人体的作用

浓 度 (毫克/升)	作 用
10	能耐受6小时而无影响
10~20	能耐受0.5~1小时, 不出现急性中毒症状 和后遗症现象
25~30	0.5~1小时之内就有生命危险
30~40	0.5~1小时之内即可死亡或有延迟死亡