

羰基硫与空气污染

郑州工学院校医院 龚延铎

羰基硫 (cos, carbonyl sulfide), 又称硫化羰, 硫氧化碳, 为无色气体, 密度为 2.104 (对比空气为1), 熔点 -138°C , 沸点 -48°C , 微溶于水, 能溶于醇或碱。一般认为本品为煤分馏和石油提炼的产物, 常与硫化氢和二硫化碳并存^[1]。

1867年, 人们就已经发现了羰基硫, 但以前的学者们都错误地认为它是二氧化碳和硫化氢的混合物^[2]。经过不断地实验研究, 人们发现在各种工业气体和自然界的大气中都可以找到羰基硫。一些工业气体如煤气、水蒸气、碳与水的化合气体及产生这些气体的场所, 都含有浓缩的羰基硫, 在华氏60度或摄氏30度的范围内, 每立方英尺为百分之三到十克^[3]。在混合气体中, 它是一种主要的硫化合物^[4]。

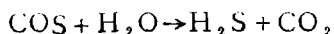
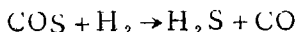
羰基硫虽不能由石油直接分离产生, 但是可在石油的燃烧和催化过程中产生。^[5]

今天, 随着家庭和机动车辆使用石油及其液化气和煤气的增加; 农村中木材和煤燃料的燃烧; 蓬勃发展的工业生产所产生的大量的工业废气; 这一切都使羰基硫源源不断地释放到我们周围的空气中。因此对这些硫化物及其所产生的危害性作出及时的评论, 以督促人们去作出必要的治理和防护, 将对维护人类的健康起到极重要的作用。

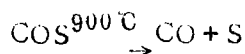
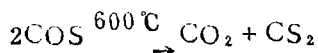
目前, 有关羰基硫的评论国内报道甚少, 确诊为羰基硫中毒的病例亦未有记载, 主要原因是对这一物质还不太了解, 鲜为人知。在国外, 有些学者在研究羰基硫的过程中发现: 羰基硫的生理作用和二硫化碳相似, 氧化亚氮 (笑气) 也类似这样, 它直接侵袭神经系统。对于动物来说, 冷血动物对羰基硫的耐受力比热血动物要大得多。有人曾试验将小白鼠和兔放置在含COS 0.3%的空气中, 导致了它们的迅速死亡^[6]。

一般来说, 羰基硫是稳定的, 但在一定条件下, 它也能够分解, 水解, 氧化和还原, 产生硫化物如: H_2S , CS_2 和 S ^[7]。

在温度为 300°C 左右, 并有 ZnO 等触媒存在的条件下, 可进行氢解或水解反应生成无机硫^[8]。



在温度为 900°C 时, COS可分解为CO和S; 温度为 600°C 时, COS可分解为 CO_2 和 CS_2 ^[9]



由以上情况可见, 羰基硫常与硫化氢和二硫化碳并存。

下面我们就这几种硫化物的毒性作以简略的概述。

硫化氢的主要毒性为刺激作用和不易逆转的麻醉作用,并可使人体内血红蛋白转变为硫化血红蛋白,即硫化氢与体内的氧化型细胞色素氧化酶中的三价铁结合,抑制细胞呼吸酶的活性,造成组织缺氧,此外,还发现它可使有关的许多酶也失去活性。长期接触低浓度的硫化氢,可产生头痛、头晕、乏力、记忆力减退、烦躁、失眠、嗅觉丧失、胸痛、咳嗽、心动过缓、流涎、食欲减退、恶心、呕吐和腹泻等症状,并可出现点状角膜炎;还可出现各种神经衰弱症状及植物神经功能紊乱,如腱反射亢进,指端发凉,手和脚掌潮湿,皮肤划痕症阳性等,偶见多发性神经炎。严重者可发生化学性肺炎,肺水肿,呼吸困难,脉搏加速而弱、血压下降,最后则呈谵妄、幻觉、昏迷、抽搐和呼吸麻痹。

治疗:尚无特效的解毒剂。主要采取一般急救和对症治疗。由于本品在体内能促进硫化血红蛋白的形成,有人主张对昏迷患者可给予0.25—0.5%美兰的高渗葡萄糖溶液20—30ml,静脉注射。^[10]或10%硫代硫酸钠20—40ml静脉注射。^[11]

二硫化碳主要经呼吸道吸收,皮肤、粘膜和胃肠亦可吸收。二硫化碳在体内对带有一对自由电子的基团(如氨基及巯基)有较大的亲和力,与其结合形成二硫代化合物硫脲及噻唑酮,并可随尿排出。二硫化碳代谢中的二硫代化合物与双硫脲试剂的结构相似,可能与多种的微量金属离子形成络合物,从而抑制了酶的活性,使细胞不能维持其正常功能。

二硫化碳除对中枢神经系统有麻醉作用外,还可引起神经系统、心血管系统、眼、内分泌方面的损害。二硫化碳对神经系统的作用,可能由于二硫代化合物拟制吡哆胺,从而使需要吡哆胺为辅酶的酶类,如转氨酶和氨基氧化酶的功能(如色氨酸的代谢中的一些环节)受到扰乱所致。其临床表现为维生素B₆缺乏症相似。大剂量的二硫化碳是单氨氧化酶的强抑制剂,干扰脑中5-羟色氨酸代谢,可能是由于单胺氧化酶-吡哆醛复合物受到影响所致。

临床表现:

1.急性中毒:多由事故引起。轻度表现似酒醉,有头痛、眩晕、恶心、步态蹒跚及精神症状;重症先呈现强烈兴奋状态,后出现谵妄、意识丧失、瞳孔反射消失,甚至死亡。严重急性中毒后,可能留下头痛、失眠、多梦、乏力等神经衰弱综合症,有时伴有精神障碍。

二硫化碳对皮肤和粘膜有刺激作用,皮肤直接接触后可致剧痛、充血、红斑和大疱形成,且有复发倾向。

2.慢性中毒:表现在多方面,但以神经系统为主。

(1)神经系统:最常见为神经衰弱综合症。诸如头昏、头痛、失眠、多梦、乏力、记忆力减退以及心悸、手足多汗、血压波动等植物神经功能紊乱症状。

中毒性多发性神经炎多见。在早期为感觉障碍、上下肢肌张力减退。某些病例早期可出现肌肉及沿神经干通路的疼痛,随后感觉障碍、上下肢肌张力减退。某些病例早期可出现肌肉及沿神经干通路的疼痛,随后背阔肌、鱼际肌萎缩,甚至步态不稳、跟腱反射消失等。

长期接触较高浓度的二硫化碳,有可能发生慢性重症中毒,如精神障碍和中毒性脑病。患者出现幻觉,躁狂或抑郁、癫痫样发作,震颤性麻痹等。

(2)心血管系统:长期接触二硫化碳可以引起脂质代谢障碍,有加速发生动脉粥样硬化的倾向,此类病例的发病年龄往往较一般所见者为早。多数患者仅表现为动脉硬化过程的某一个方面。少数患者则呈现脑、肾和心血管硬化。

(3) 眼部损害: 视觉障碍的程度不等, 部分患急性病例见到视野缩小, 盲点扩大, 瞳孔对光反射减弱, 眼球震颤等。眼底检查可见球后视神经炎或视网膜炎。慢性接触者视网膜动脉变细, 反光增强。眼底微动脉瘤发病率较高。

(4) 消化系统: 较多见的症状为恶心、呕吐、腹痛、腹泻或便秘及食欲不振, 常有胃酸缺乏, 慢性胃炎发病率较高。部分病例有肝肿大, 但肝功能基本正常。

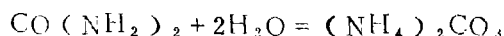
(5) 其它: 部分病例尿中有旦白和红细胞, 严重者可出现血中非旦白氮增多和肾性高血压。男性以性欲减退为主, 女性月经紊乱比较普遍。尿中17-酮固醇及17羟皮质类醇的排泄量下降, 血中甲状腺素降低。

治疗: 对于二硫化碳中毒, 目前尚无特效疗法。急性中毒时, 首先应将患者移至新鲜空气处。有皮肤污染应立即用肥皂水洗净。必要时, 使用高渗葡萄糖, 甘露醇或山梨醇等药物以及肾上腺皮质激素, 促进毒物排泄, 防止和治疗肺水肿, 其他可给以对症治疗。

慢性中毒, 以对症处理为主。对有明显神经系统损害时, 例如多发性神经炎者可给予B族维生素口服或注射, 也可配合针灸或理疗^[12]。

过去曾主张过的治疗有大剂量乙种维生素, 维生素丙、钙剂、士的宁、高旦白饮食、旦氨酸、胆硷、去胆固醇药物(如硫酸软骨素等), 肾上腺皮质激素, 男性激素、血管扩张剂和交感神经兴奋剂等。有人曾用尿素进行动物实验治疗, 据说对急慢性CS₂中毒有排毒作用和一定的疗效。^[13]

羰基硫的生理作用一般和二硫化碳相似, 主要侵袭神经系统, 对肺有轻微的刺激作用, 其主要作用为抑制中枢神经系统, 严重者引起呼吸麻痹。^[14]目前对于COS中毒的有关机理及其临床表现尚缺少研究资料, 但由于其生理作用和CS₂相似, 可以推断其中毒症状和CS₂中毒雷同。对于COS中毒, 除对症治疗外, 并无特效疗法。有人曾试验, 认为胺类有吸收COS的功效而生成铵盐。
$$^{[15]} 2R_2NH + COS \rightarrow R_2NCOS^- [R_2NH_2]^+$$
而尿素加水可生成易溶的碳酸铵:



经过体内的化学作用, 可以提供必要的胺来吸收COS, 因此设想尿素对急慢性COS中毒症会有一定的排毒作用和一定的治疗效果。

除此之外, 对于H₂S、CS₂、COS中毒用中医辨证的方法施治亦可获得较好的疗效。

今天, 由于产生COS的渠道非常广泛, 而COS中毒又以侵袭神经系统为主, 涉及面广, 给人类带来的危害亦大, 尤其慢性中毒, 易与多种疾病的症状相混淆, 造成误诊或贻误治疗。因此, 加强对空气污染的治理和防护, 深入对羰基硫中毒机理及救治方法的研究和探讨, 在今天将有着越来越重要的现实意义。

附: 羰基硫(COS)中毒一例报告

朱×× 男 23岁 未婚 郑州工学院化工系研究生。

患者二月前开始进行EDTA—Fe(Ⅱ)吸收羰基硫动力学试验研究。五天前开始感心悸、闷气、头晕、乏力、食欲减退; 近二日加重, 于1985年12月14日在我院就诊。患者以往身体健康, 无其它传染病接触史。

查体: 体温36.7℃, 脉搏84次/分, 呼吸24次/分, 血压110/70mmHg。

患者发育营养良好,神清,精神欠佳,表情稍痛苦。巩膜皮肤无黄染,但球结膜及面部皮肤呈轻度充血状,表浅淋巴结不肿大,头颈无异常,气管居中,胸廓无畸型,心界不大,心率84次/分,,律齐,心脏各瓣膜听诊区未闻及病理性杂音,双肺叩诊清音,右下呼吸稍弱,双肺未闻干湿性啰音及胸膜摩擦音,腹平软,腹壁静脉无怒张,肝脾未及,腹部无压疼及反跳痛,无移动性浊音,肠鸣音正常。神经反射正常,未引出病理症。余无特殊发现。

实验室检查:白血球计数9600/立方毫米,中性77%,淋巴23%。

尿常规:无异常发现。

粪常规:无异常发现。

肝功能:均在正常范围。

X线胸部透视:右肺下野纹理稍增重,余肺野清晰,心膈正常;X线胸部平片,心肺膈均正常。

心电图:各波段均在正常范围。

经对症治疗并休息三日后,闷气有所减轻,面部及球结膜充血减轻,后又继续进行COS试验,病情随之加重。即到郑州市职业病防治所就诊,又摄X线胸部平片,心肺膈均正常。诊为:羰基硫中毒合并轻度化学性肺炎。经用:含美兰0.25—0.5%的高渗葡萄糖溶液20毫升,每日一次静注,连用五日;细胞色素丙30mg,辅酶A100单位,维生素B₁100mg,加入10%葡萄糖500毫升静脉点滴,每日一次;配合维生素B₁和C及护肝药物并加用抗菌素预防合并感染,五日后症状好转,继续服中药辨证施治,二周后诸症消失。此后患者经带防毒面具从事该项实验,未再发生类似中毒现象。

此一病例属于慢性羰基硫中毒,症状虽较轻,但已经显示出COS对神经系统的侵袭作用,同时涉及呼吸、消化和循环系统。因其所从事的实验独特,故可以确认其为COS的毒性作用。

参 考 文 献

- [1]中国医学科学院卫生研究所 职业病防治手册·1972, 1.
- [2]Chemical review 1957.NO.4.P621.
- [3]BOOTH, N.;AND JOLLEY, L.J: J.SOC.Chem.Ind.62,87 (1943) .
- [4]SANDS.A.E.;WAINWRIGHT, H.W.;ANDEGLESON, G.C: Am.Gas Assoc.Proc.32, 564 (1950) .
- [5]JOHNSON, A.B.;AND CONDIT, D.H: U.S.Patent 2, 594, 311 (April 29, 1952) ;Chem.Abstracts. 46, 68191 (1952) .
- [6]FISHER, R: Biochem.Z.125, 12 (1921) .
- [7]同[2]
- [8]THOMPSON, H.W.;KEARTON, C.F, AND LAMB, S.A: J.Chem.SOC. 1935, 1033.
- [9]PABTINGTON J.R, AND NEVILLE, H.H: J.CHEM.SOC.1951, 1230.
- [10]同[1]
- [11]山西医学院主编 劳动卫生与职业病学 1981.9.
- [12]同[11]
- [13]同[1]
- [14]同[1]
- [15]PARROD;J: ComPt, rend.234, 1062 (1952) .