

● 联合出品：本报告是由深圳市零废弃环保公益事业发展中心与福建省绿行者环境保护公益中心联合出品。

● 鸣谢：海因里希·伯尔基金会（德国）北京代表处对“深圳市零废弃环保公益事业发展中心”实施的“化学品安全民间能力建设”项目的支持。本报告观点与伯尔基金会无关。

HEINRICH BÖLL STIFTUNG
海因里希·伯尔基金会（德国）北京代表处



Toxics-Free
Corps

◀ 第13期

DETOXIFICATION FILE

解毒档案

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)

—— 潜伏在工业生产中的有毒物质

文字：高泽萍 校对：吴婷

版式设计：莫存柱 图片拍摄：部分专业图片来源于网络

版权所有：©深圳市零废弃环保公益事业发展中心、福建省绿行者环境保护公益中心，2021，保留所有权利

解毒档案
档案时间: 2021.10

◀ 第13期

CONTENTS

目录

一、什么是DMF? 01

DMF的生产工艺

DMF的用途

二、DMF毒性特点及对健康的危害 03

具体部位的临床表现

人体暴露DMF的途径

典型中毒事件

三、DMF在国内外生产情况 07

国外生产情况

国内生产情况

四、各国监管情况 09

欧洲

美国

中国

总结 10

一、什么是DMF?

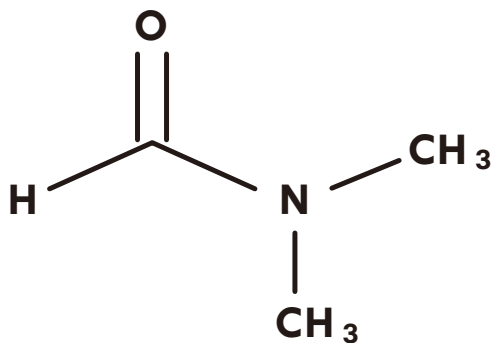
DMF是N,N-二甲基甲酰胺的英文名N,N-dimethylformamide的缩写，分子式为 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 。

它是一种无色、有淡氨气味的液体，但工业级或变质的DMF则因其含有二甲基胺的不纯物而有鱼腥味。它可与水和多数有机溶剂混溶，却与石油醚混合分层[1]。

DMF属于易燃液体，能与浓硫酸、发烟硝酸剧烈反应甚至发生爆炸。其蒸气与空气混合物的爆炸极限为2.2%~15.2%遇明火、高热可引起燃烧和爆炸。

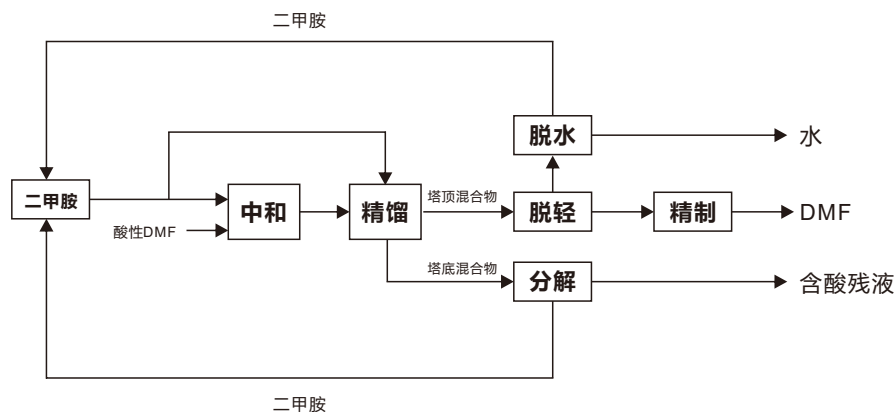
DMF名称的来源是由于它是甲酰胺（甲酸的酰胺）的二甲基取代物，而两个甲基都位于N（氮）原子上。

DMF是高沸点的极性（亲水性）非质子性溶剂，能促进 $\text{S}_{\text{N}}2$ （ $\text{S}_{\text{N}}2$ ：双分子亲核取代反应，是亲核取代反应的一类，其中S代表取代Substitution，N代表亲核Nucleophili，2代表反应的决速步涉及两种分子）反应机理的进行。下面是它的结构式：



DMF的生产工艺

DMF是利用甲酸甲酯和二甲基胺制造的，不过DMF在强碱如氢氧化钠或强酸如盐酸或硫酸的存在下是不稳定的（尤其在高温下），会水解为甲酸与二甲基胺。



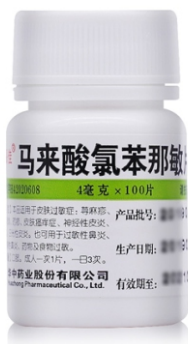
DMF的用途

DMF是一种用途极广的化工原料，也是一种优良的溶剂。可用于聚丙烯腈纤维等合成纤维的湿纺丝、聚氨酯的合成；也用在制造人造革(或称PVC面料、镭射革、防水布)表面材料时作聚氨基甲酸酯树脂的处理溶剂，也可作去除油漆的脱漆剂。

DMF在石油化学工业中也是有机合成的重要中间体，农药工业中可用来生产杀虫脒，医药工业中可用于合成碘胺嘧啶、强力霉素、可的松、维生素B6、扑尔敏等。



杀虫脒



扑尔敏



可的松



强力霉素



维生素B6

二、DMF毒性特点及对健康的危害

在制革、化工医药以及制衣等涉DMF制造及使用的工厂中，工作的工人均有可能接触到此药物。根据文献报道，自1990年以来我国几乎每年均有DMF中毒事件发生。而事件多发生于服装厂、皮革制造厂和化工厂等，且以小型工厂为多。

DMF的毒性为中等偏低，可经消化道、呼吸道、完整皮肤进入体内，多为吸入式中毒并常是吸入和皮肤吸收并存。

DMF急性中毒的临床症状以消化系统尤其是肝脏损害为主，多在接触6~24h后出现症状。首发症状多为头量、头疼、恶心、呕吐、腹痛等，其中腹痛较为突出，重者表现为腹部剧烈灼痛或绞痛。疼痛部位多为上腹及脐周。通过内窥镜检查，可见中毒者的胃，十二指肠黏膜充血、水肿、糜烂、伴有出血点。

常见的职业性DMF中毒多为亚急性发病。中毒者多在接触DMF14~60d后出现中毒症状，乏力、食欲下降和肝功能异常等为其主要的临床表现。

另外，大量接触DMF可致亚急性中毒性肝坏死、重度中毒性肝病，更有甚者会导致死亡。在以往的部分病例中，出现过心动过缓或心动过速、传导阻滞、T波改变等心电图异常的情况，这是中毒者心肌受到损害的表现。

中毒还可导致血尿、蛋白尿等尿常规异常。这是中毒者肾功能受损的表现。若皮肤直接接触DMF。有可能出现皮肤红肿、瘙痒、脱屑、破溃等皮炎的表现。

具体部位的临床表现为：

刺激症状

DMF蒸气可引起眼、上呼吸道轻、中度刺激症状。

眼

污染眼引起灼痛、流泪、结膜充血；严重者可引起角膜坏死。

皮肤

污染皮肤可致轻、重不等的灼伤，皮肤起皱，肤色发白，伴有灼痛感，严重者可使皮肤肿胀，剧烈灼痛。

胃肠道症状

患者常有食欲不振、恶心、呕吐、腹部不适及便秘等，少数病例有中上腹痛。

肝脏

急性中毒时肝脏损害常较为突出，患者有明显乏力。右上腹胀痛不适，出现黄疸，肝脏逐渐肿大，有压痛，常规肝功能检查示异常，其中血清转氨酶升高较明显。病变一般不严重，经治疗可逐步减轻，数周内病情可完全恢复。

严重急性中毒

表现为重症中毒性肝病，职业性中毒为少见，接触高浓度，尤其是皮肤污染严重，未及时彻底洗清者，应警惕发生严重中毒。

生活性中毒

曾有原患慢性溃疡性结肠炎患者，以DMF灌肠，作为治疗药物而引起肝病，病情呈进行性加剧，类似亚急性肝坏死型肝炎，2周内出现肝昏迷，预后凶险。

特殊危险者

原患有各种原因的肝脏疾病者，对DMF较为敏感。

人体暴露于DMF的途径有哪些？

一般是职业暴露较多，包括：

- DMF蒸发后，可经呼吸道吸收。
- 液体也可经完整的皮肤及消化道进入人体引起中毒。
- 急性中毒发生于生产设备故障，设备漏液，或在设备检修前反应塔冲洗、通风不彻底，检修过程中过量接触而引起。
- 以DMF作为树脂、染料稀释剂时，在树脂涂布上浆时，也易发生中毒。
- 参与生产或使用DMF的工人暴露于DMF中的水平要比一般人高。

典型中毒事件

2000年7月28日，中国宁波市塘溪镇某小企业，临时雇用的4名民工在接触有毒有害化学物品时，因作业时未做任何防护，发生多人中毒事故。

事故经过

2000年7月，租赁宁波市塘溪镇某厂房和设备的上海某织造公司，接到一份生产订单，完成一批维纶袋的生产任务。该公司是一家小企业，主要生产维纶袋，所生产的维纶袋在染浆配料中含有DMF。公司的车间内无机机械通风，自然通风不良。生产任务计划4天完成，为了及时完成生产任务，公司临时招用了4名湖南籍民工从事染色工作。

这4名民工上岗前，公司只是简单介绍了所接触的化学物质有毒，应戴防毒口罩和橡皮手套操作。7月23日，这4名民工开始生产，此时正值高温季节。这4名民工由于缺乏相关的化工产品知识，又不懂个人防护，在操作过程中，不时摘下口罩抽烟、喝水，公司管理人员看见也未加劝阻。

工作到第4天，4名民工已经不戴口罩作业，其中1人还赤膊工作。7月28日，即工作的第5天，4名民工陆续出现头痛、恶心、呕吐等症状，血中谷丙转氨酶升高，其中1名出现黄疸，最后确认为DMF中毒。

事故分析

这起事故的发生，作业民工与生产厂家都有责任，但是厂家应负主要责任。民工被临时雇用后，由于受各种条件的限制，不可能了解化工产品的知识，也不可能了解安全防护知识，没有按照要求佩戴防毒口罩和橡胶手套作业，是他们应负的责任。

厂方在雇用4名民工时，没有按照有关规定进行安全生产教育，也没有讲解有关化学产品知识；当发现4名民工没有按照要求佩戴防毒口罩和橡胶手套作业时，也没有及时纠正和严格要求。

4名民工因无知而中毒，厂方因放弃责任而造成4名民工的中毒，这就是厂方应负主要责任的道理。假设厂方把安全防护工作做得好一点，这起中毒事故有可能就不会发生。

事故教训与防范措施

对这起事故，防疫站提出如下监督意见：一是厂方必须停产整顿，车间内应设置通风排毒设备，上岗人员必须进行安全生产培训和进行岗前教育；二是结合上岗前安全生产知识培训，增加劳动卫生防尘防毒知识。

三、DMF在国内外生产情况

国外生产情况

目前世界DMF总生产能力约270~290kt/a主要分布在西欧(98kt/a)、美国(40~50kt/a)及日本(45kt/a)。

世界上最大的DMF生产厂商是德国BASF公司产品主要用作聚丙烯腈的溶剂，其次用于丁二烯抽提。美国DMF产量的40%左右用作聚丙烯腈纺丝的溶剂，其次用于医药、染料、丁二烯抽提。日本DMF用作聚丙烯腈和人造革等的溶剂，供应趋于稳定部分出口我国台湾省[2]。

表1 世界上DMF主要生产厂商及生产能力

地区	厂商	生产能力/kt·a ⁻¹
美国	杜邦	40
	空气产品公司	7.0
德国	BASF	60
	LEUNA	19
日本	日本化学公司	25
	三菱瓦斯公司	20
英国	ICI	15
比利时	UCB	16
韩国	韩国化肥公司	8.0
墨西哥	塞拉尼斯公司	6.0
巴西	BASF	6.0
加拿大	CHINOOK	6.0
西班牙	ESISTISA	5.0
印度	VAM	3.0
合计		236

注：表1数据来源于1996年，由中国化工信息中心提供。

国内生产情况

我国DMF年产量在25kt左，2002年生产DMF的工厂共有10多家，且生产规模小、技术装备落后，生产方法大多为甲酸甲酯法。该法生产成本低，不仅不能满足化纤、医药、石化等行业的要求，且受国外低价进口产品的冲击。我国DMF主要生产厂家及生产能力见表2。

由于DMF有较好的市场前景，国内一些企业纷纷新建或扩建DMF装置。西南化工研究院、温州亚太皮革有限公司、温州人造革有限公司，将合资在浙江青田经济开发区兴建国内最大的年产30ktDMF装置。安徽淮化公司也准备采用美国AAT公司技术将目前10kt/a装置能力扩建至30kt/a。

表2 我国DMF主要生产厂家及生产能力

生产厂	生产方法	能力/kt·a ⁻¹
南通第三化工厂	甲酸甲酯法	1
江苏涟水化工厂	甲酸甲酯法	1
徐州溶剂厂	甲酸甲酯法	1
牡丹江银溪化工厂	甲酸甲酯法	1
河北东亨化工总厂	甲酸甲酯法	7
江苏武进化肥厂	甲酸甲酯法	2
衡阳三化	甲酸甲酯法	3
连云港曙光化工厂	甲酸甲酯法	2
江苏新亚化工集团	一氧化碳直接合成法	12
山东淄博有机胺厂	一氧化碳直接合成法	8
浙江江山化工总厂	一氧化碳直接合成法	8
开平氮肥厂		2.5
安徽淮化公司		10
合计		58.5

注：表2数据来源于1996年，由中国化工信息中心提供。

四、各国监管情况

欧洲

DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 在CLP法规 (《欧盟物质和混合物的分类、标签和包装法规》) 下归类为生殖毒性、急性毒性和眼刺激物质, 同时欧洲化学品管理局于 2012年将其列入第8批REACH法规 (《关于化学品注册、评估、许可和限制的法规》, 是欧盟对进入其市场的所有化学品进行预防性管理的法规) 高度关注物质清单, 规定其在商品中的质量分数不得高于0.1%, 否则需要履行注册、通报、授权等义务[3]。2020年9月23日, 欧盟委员会向WTO(世界贸易组织)递交了G/TBT / N/EU/749通报, 这项通报旨在修订REACH法规附件XVII限制物质清单, 清单拟新增对DMF作为物质本身或在混合物中的使用限制。该草案将于官方公报发布后20天生效, 有2年的缓冲期, 即于生效后24个月正式实施。

物质名称	限制条件
XX.NN二甲基甲酰胺 CAS号:68-12-2 EC号:200-679-5	(1) 在【法规生效24个月】后, 该物质本身及含该物质浓度 $\geq 0.3\%$ 的物质或混合物不得投放市场, 除非制造商、进口商和下游用户已将对工作暴露的衍生无效应水平(DNEL)* (其中吸入暴露 $6\text{mg}/\text{m}^3$, 经皮暴露 $1.1\text{mg}/\text{kg}/\text{天}$)列入相关化学安全报告(CSR)和安全数据表(SDS)中。 (2) 在【法规生效24个月】后, 该物质本身及含该物质浓度 $\geq 0.3\%$ 的物质或混合物不得制造或使用, 除非制造商和下游用户采取了合适的风险管理措施, 并提供了能确保工人的暴露低于第1段中规定的DNELs的合适的操作环境。

美国

2017年, 美国加利福尼亚州环境健康危害评估办公室 (Office of Environmental Health Hazard Assessment, OEHHA) 更新加州65号法案的有害物质管制清单, 宣布新增5种化学物质。其中DMF、二巯基苯并噻唑和四溴双酚A因为致癌毒性于2017年10月27日被加入。

中国

我国也自2006年1月1日起, 将DMF列入国家突发公共卫生事件监测的毒物名单[4]。此外, 我国工业行业推荐标准《服装用聚氨酯合成革安全要求》中规定服装用聚氨酯合成一级品中DMF含量应 $\leq 30\text{mg}/\text{kg}$, 二级品应 $\leq 100\text{mg}/\text{kg}$ [5]。

同时国际环保纺织协会制定的标准 (Oeko-Tex Standard 100) 也要求DMF在皮革、纺织品中的质量分数不得超过0.1%[6]。

总结

DMF虽然给工业生产带来很多便利, 但同时也对人的身体健康产生很大危害, 希望有关部门能加强对这一方面的监管, 相关职业人员在作业过程中也应该做好防护措施, 避免危害的发生。

参考文献

[1]刘兴泉,唐毅,戴汉松,李淑华,何妮珍.N,N-二甲基甲酰胺的生产与应用[J].化工科技,2002(01):46-49.

[2]葛新泉.N,N-二甲基甲酰胺的生产技术与市场分析[J].化学工业与工程技术,2002(04):10-13+1.

[3] European Chemicals Agency.Summary of obligations resulting From inclusion of SVHCS in the Candidate List .

[4]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.关于印发《国家突发公共卫生事件相关信息报告管理工作规范(试行)》的通知

[5]QB/T4342-2012服装用聚氨酯合成革安全要求[S].

[6] Oeko-Tex.Standard 100-2016 International association for re-search and testing in the field of textile ecology [S].