

环境生物无机化学

彭 安 王文华 编著
北京大学出版社



环境生物无机化学

彭 安 王文华 编著

北 京 大 学 出 版 社

新登字(京)159号

环境生物无机化学

彭 安 王文华 编著

责任编辑：李宝屏

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 32 开本 6.25 印张 160 千字

1991 年 11 月第一版 1991 年 11 月第一次印刷

印数：0001—4,000 册

ISBN 7-301-01595-X/O · 257

定价：4.25 元

内 容 简 介

本书以流畅的文字、生动的语言、详实的数据资料、图文并茂地向读者展示了“环境生物无机化学”这一方兴未艾的研究领域：从环境与人的相互作用出发，讨论无机元素在环境中存在形式、运动规律及生物效应的关系，涉及与环境化学、生物地球化学、医学（癌症、几种地方病防治及抗衰老等）、农学（微肥和酸雨等）等学科有关的元素及氧自由基等内容。

本书可供生物学、医学、药理学、化学、环境保护等多门学科的大专院校师生学习使用，也可作为与上述领域相关的科学工作者了解这门新兴交叉学科的参考书。

目 录

第一章 环境与人体中的微量元素	1
1. 环境与生命必需元素	1
2. 环境污染及环境因素	5
3. 环境生物无机化学	6
第二章 元素在环境中的分布、循环、形态及转化	8
1. 环境与生物圈中的微量元素	8
2. 元素的存在形态	21
3. 元素形态在环境中的转化——甲基化	29
第三章 环境中的无机污染物	33
1. 环境污染与人类健康	33
2. 金属中毒机理	39
3. 重金属在生物体中的吸收及输送	42
4. 金属硫蛋白	46
5. 有害无机污染物选论	51
第四章 生物地球化学与健康（地方病）	79
1. 我国主要的地方病	80
2. 元素选论	87
第五章 微量元素与癌	105
1. 元素致癌作用机理	107
2. 元素选论	120
3. 防癌元素与金属抗癌药物	127
4. 微量元素用于癌症临床诊断和分析	132
第六章 环境污染的新问题——稀土与铝	137
1. 稀土元素	137

2. 铝	150
第七章 氧自由基的环境生物无机化学	160
1. 含氧自由基	161
2. 脂质过氧化	169
3. 环境中的自由基	173
4. 自由基与疾病	177
5. 活性氧自由基的清除	186

第一章 环境与人体中的微量元素

1. 环境与生命必需元素

微量元素与人体健康的关系,近年来日益受到人们的重视,从实验室、现场调查及临床研究已进入到人类生活,如应用于防治某些疾病。国内外均出现一种趋势,即许多学科,诸如生物学、医学、地学、化学、环境科学及营养学等等方面的科学工作者逐渐汇集到这一领域;宏观研究与微观探索齐头并进;许多专著及专门性杂志、国际性学术会议如雨后春笋。我国已召开过多次全国性的有关的学术会议,并由于出色的成绩而引起国际上的注意。1984年在中国召开了第三届生物学和医学中的硒的国际会议,1988年在中国召开了环境中生命元素与健康的国际会议,1990年在武汉召开国际第一届应用生物无机化学会议等。

环境地球化学工作者研究了环境元素和生命元素的关系。在许多有关专著中,都能看到海水和地壳中必需微量元素的含量以及与人体的主要元素的对比,以说明利用其赖以生存的环境中的元素是生物进化的结果。人类在适应生存和进化中,逐渐形成一套摄入、排泄和适应这些元素的保护机制。虽然对个别元素有所争议,但人们已了解到,微量元素中有20多种对人体是必需元素,还有一些是非必需元素,另一些则为有害元素。随着研究的深入,也了解到许多元素不能严格划归哪一类,因为有一个摄入量的问题。法国最先研究微量元素的 G. Bertrand 提出了最佳营养浓度定律,如图 1-1 所示。对于必需元素,都从实验中获得一组数据,说明其合适的浓度范围,超过或不足都不利于人体健康。以碘为例,以 mg/d 计,人们最小需要量为 0.1,耐受量为 1000,大于 1000 即为

中毒量。表 1-1 列出 Bowen 收集的数据,表中括号内的数据为不可靠数据,仅供参考。其中有些元素经过研究,已有更为完整的数据,如硒、锌、砷等。

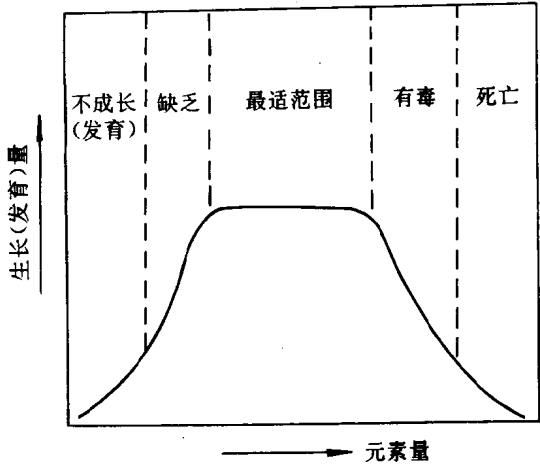


图 1-1 元素的最佳营养浓度曲线

表 1-1 人所摄取元素的适量及有害范围 (mg/d)

元素(形态)	不足	正 常	有 害	致 死
Ag ⁺		0.06—0.08	60	1300
Al ³⁺		10—100		
As(Ⅲ或Ⅴ)		0.1—0.3	5—50	100—300
B(硼酸盐)		10—20	4000	
Ba ²⁺ (水溶性)		(1—5)	200	
Bi ³⁺		(0.06)		
Br ⁻		1—10	3000	
Ca ²⁺		400—1500		
Cd ²⁺		(0.6)	3	
Cl ⁻	70	2400—4000		

(续表)

元素(形态)	不足	正 常	有 害	致 死
Co ²⁺		0.0002	500	
Cr(VI)(铬酸盐)		(0.05)	200	3000
Cu ²⁺		2—5	250—500	
F ⁻		0.5	20	2000
Fe(Ⅱ或Ⅲ)		12—15		
Ga ³⁺		(0.02)		
Hg(Ⅰ)		0.005—0.02		150—300
I ⁻	0.015	0.2	10000	
In ³⁺		(0.01)		
K ⁺		1400—3700	6000	
Li ⁺		2	200	
Mg ²⁺		200—400		
Mn ²⁺		3—9		
Mo(VI)(钼酸盐)		(0.7)		
N(有机)		8000—22000		
Na ⁺	45	1600—2700		
P(磷酸盐)		1200—2700		
Pb ²⁺		0.3—0.4		10000
Rb ⁺		(10)		
S(硫酸盐等)		420—3000		
Sb(Ⅲ或Ⅴ)		(0.1)	100	
Se(Ⅳ)		(0.2)	5	
Si(硅酸盐)		600		
Sn ²⁺		17—45	2000	
Sr ²⁺		1.5—5		
Ta(V)		(1)		
Te(VI)		(0.02)		2000
Ti(TiO ₂)		(1—10)		
Tl ⁺		(0.1)		600
U(VI)UO ₂ ²⁺		(0.05)		
V(V)		(0.3)		
W(VI)		(0.05)		
Zn ²⁺		(10—15)		
Zr(Ⅳ)		10.1		

引自 Bowen: Trace Elements in Biochemistry

Cotzias 提出,维持生命必不可少的必需元素,应当符合下述条件:

- 1) 存在于生物的所有健全组织中;
- 2) 在不同动物中的浓度相当恒定;
- 3) 如果从生物体中除去,生物体会产生相同的生理和结构上的异常;
- 4) 如果补充这种元素,则可以防止异常的发生或使其恢复正常;
- 5) 缺乏该元素而产生的异常,往往伴随着特定的生物化学变化;
- 6) 为控制该元素的缺乏或该元素恢复时,生物化学的变化可以被制止或恢复正常。

上述的第 1)、2) 条可由化学分析来确定,而 3) 以后的几个条件,则必须通过实验来确定。

为什么一些元素是生命所必需的呢? 如果说从实验和临床做出了观察和判断,那么,生物无机化学则从分子水平的研究做出了机理描述。这些元素之所以必需,是它们不仅参与生物分子中的组成,而且具有特异性的功能。如已知人体中的酶,约有 50—70% 有金属元素参与。金属元素构成体内重要的载体及电子传递系统,参与某些激素(如甲状腺素)和维生素(如 B_{12})的合成。它们还是一些重要蛋白的组分:如具有生物解毒作用的金属硫蛋白,具有生物矿化作用的钙结合蛋白,细胞调节的钙调蛋白,内稳态调控的铁传递蛋白等等。这些有元素参与的生物大分子活性络合物,起着开关、调节、控制、传递、放大等作用,因此它们参加的反应具有高选择性、高效率的特点。

如前所述,体内元素——不论是常量或微量——维持平衡状态是经过人类长期进化形成的。生物体内有令人惊异的调节和控制功能,铁、铜和镁等元素的调节机制是人们已经知道的,正常的摄入、积累和排泄发生障碍,靠人体自身已不能调控以维持平衡,

便会发生疾病。如铁在体内平衡机制对于保留铁很有效,而排出铁的能力则很差,过量的铁则对人体是有害的。元素的过量可能比缺乏更令人担忧,因为某个元素的缺乏易于补偿,而过量则难以清除,或清除过程中产生副作用。

2. 环境污染及环境因素

体内平衡对于重金属,即我们前面所指的有害金属,如铅、镉、汞等,则不能起控制作用,造成它们在体内蓄积。这种不能控制现象,主要由事故或污染等不正常环境所造成。虽然有毒元素在历史上已经知道它们有害,如汞的毒性,但对其重视则是在工业发展造成污染事件之后。经过对它们的毒理学、临床医学的研究之后,为了科学地控制及排出,又从生物无机化学的角度探明了重金属在体内的毒性机制;妨碍生物大分子的重要生物功能;可取代生物大分子中的必需金属;改变生物大分子具有活性的构象等。

除了环境污染造成重金属的危害之外,我们还应认识到,环境还会带来一些重要的对微量元素与健康关系方面的影响。生物体中一些元素为维持生命所必需,另一些则有害,这和环境紧密相关。生命为了生存和适应环境,建造生命物质,均取之于环境。生物体所不可缺少的元素,绝大多数是原子序数小于 34 的较轻元素,其原因一方面是它们在环境中含量较高,另一方面是它们的存在形式易于被生物所利用。如生物大量吸收碳,而不吸收其性质相近、丰度更大的硅,因为 CO_2 可溶于水,而 SiO_2 则不能。元素的生物可利用形式在污染元素更是重要。现在,环境工作者对有害元素不仅注意其总量,对其在环境中的存在形式越来越予以注意。人们已认识到许多重要的事实:元素在自然界以不同的无机或有机形式存在,它们不仅物化性质悬殊,而生物功能亦迥异。众所周知,甲基汞的毒性远大于无机汞,铜离子的毒性远大于络合态铜等等。

大量的研究资料又提出,许多元素在生物体内存在协同或拮抗作用。仅以硒为例,据近期文献报道,几乎一些重要的有害元素

的毒性,均能被硒所抑制。最重要的和研究得最多的是硒对甲基汞、汞离子、镉离子的毒性均能抑制,这在下面的专章中将详述。锌也具有相似的作用,它可以抑制镉的毒性。流行病学提出元素比的问题。近年环境工作者提出元素“群”的新观点,给生物无机化学提出了饶有兴趣的新课题,即从分子水平上考察它们之间的相互作用。从这里也给我们指出,不要只为头发或血液中某一个元素的过量或缺乏而决定对策。如有人曾测过退休达 16 年之久而后死亡的汞矿工人人体中的汞,尽管其甲状腺及脑垂体中汞的含量为对照组的 1000 倍,但体内重要器官中的硒含量相当高,Se : Hg 的摩尔比接近 1,说明硒的存在而使这些工人未呈现明显的汞中毒后果。在我国低硒地区流行的地方病在西方国家如新西兰、澳大利亚等国却未出现(克山病、大骨节病),这可能与当地的食物结构不同,弥补了其他营养元素有关。这种例子还很多,因为有元素间的相互作用,当评定某一微量元素对人体健康影响时,还必须考虑与其有关元素的存在。

除了元素形态、共存元素的影响外,已知气候、地理、地质、噪音、温度,甚至社会因素、心理因素等等,都会对金属在生物体内的反应和功能产生影响。也就是说,要从生态学的观点看人和环境的关系,包括微量元素与健康的关系。人是生态系统的中心、主体,前面提到人类的进化与周围环境有密切的关系,人类与自然环境最本质的联系是化学元素,它们反复地进行着环境——生物——环境这样的循环,互相作用,互相影响,从分子水平、细胞水平的微观反应,到宏观环境中反映出各种各样的变化和影响,再反馈到生物体,它们处于一种动态的代谢、交换而又相对的平衡状态之中。

3. 环境生物无机化学

环境生物无机化学旨在促进人们研究微量元素在体内的存在形式、与生物大分子的作用及结构以及它们的生物功能的同时,与环境给予有机地联系。El-Ichiro Ochiai 在《生物无机化学导论》—

书中,专门有一章叙述环境生物无机化学。随着环境问题的不断出现及研究的深入,我们不能只限于在污染元素的有害性这一个方面来讨论这一学科,而应更广泛地看到环境中的一些隐藏的、潜在的问题,注意新出现的问题。如元素与癌的关系,已作为重要的单独的问题提出,其中有关联的元素有些并非是重金属等污染元素,而恰恰是作为必需元素普遍使用的,如锌、硒、铁等元素。环境生物无机化学希望把生物无机化学与环境问题联系起来,以扩大该学科在环境中的应用,如对金属污染的控制,对某些疾病以生物调节为中心的综合防治等。作者认为环境生物无机化学研究无机元素在环境中的形式和转化,与疾病发生和发展的关系以及控制中所起的作用,找出在这些过程中的关键环节和关键物质,并深入到分子水平揭示元素与生物分子的作用与机制。

生物无机化学研究了生物体内金属元素存在的状态、结构及其生物功能,还总结了生物体选择和利用微量元素的规律:丰度规则、有效规则、基本适宜规律、有效性和特异性的进化规则。这些规则相互之间紧密相关,反映了化学进化过程中自然界中的基本规律,也指导我们遵循一定的原理以了解微量元素在体内的生物功能。例如,丰度规则说明体内元素和环境的关系,而有效规则等则说明元素在环境中的性质多么重要,反之也说明从分子水平认识微量元素与人类的关系十分必要。

本书从元素在环境中的分布、循环开始,介绍元素在环境中的存在形态、转化与其生物可利用性的关系;并将结合我国实际,介绍污染元素、与癌症有关元素、与地方病有关元素的生物无机化学;考虑到近年来我国出现的酸雨及农用微肥问题,增加了有关的内容;最后对当前国际上十分重视的自由基与疾病的课题作一简要的介绍。本书目的试图使环境工作者了解其所从事的研究领域中有些什么生物无机化学问题,如何利用这一领域的成果改善环境。从事生物无机化学的科研和教学工作者、研究生及大学生也能从中了解所从事的学科与环境科学有些什么联系。

第二章 元素在环境中的分布、循环、形态及转化

1. 环境与生物圈中的微量元素

(1) 环境与生物的元素组成

在探讨生物的元素组成之前,首先了解“丰度比”和“浓缩系数”的概念。丰度比(abundance ratio)是元素的两个圈中或相、系中丰度的比值,这一比值,不包括相间元素迁移的机理及浓缩等内容。对于海洋生物,其比重和其生活的海水相比差别不是很大,所以二者的浓度比成为生物从海水中摄取的某种元素进行浓缩的大体标准,这时,两相的元素浓度比可以称为浓缩系数(concentration factor)。

$$\text{浓缩系数} = \frac{\text{生物体中的元素浓度(g/kg 或 ppm}^*)}{\text{环境水系中的元素浓度(g/kg 或 ppm)}}$$

这一名词在海洋生物中常常使用。

如果对浓缩在什么相之间进行的机制还不清楚时,则用丰度比比较合适。表 2-1 给出几组数据,从中可以看到人体、植物、土壤及丰度比间的关系。从表中看到植物的组成主要是 O、C、H,而土壤则是 O、Si、Al、Fe、C,一般植物/土壤丰度比较小,最大的是 C,植物的 C 相当一部分来自光合作用,这里说明只能用丰度比来表示的例子。人体对地壳的丰度比反映了在下节将叙及的生物体利用元素的原则, Si、Al 在水中溶解度很低,以致丰度比亦很低。虽然丰度比反映生物在其所在的环境中对某些元素的摄取程度,但人在进化过程中利用元素是通过食物链一系列复杂过程而摄入,因此

* ppm 为百万分率,系非法定单位,由于历史原因,本书暂用。

表 2-1 人、植物、地壳及土壤的化学组成及丰度比

元素	植物的平均 组成新鲜 物重量(%)	土壤的平均 组成重量 (%)	丰度比植 物/土壤	地壳 (ppm)	人体 (ppm)	丰度比 人/地壳
O	70	50	1.4	466,000	628,100	1.35
Si	0.2	34	0.006	277,200	40	0.00014
Al	0.005	7	0.0007	81,300	0.5	0.000006
Fe	0.01	4	0.003	50,000	50	0.001
Ca	0.5	1.4	0.4	36,000	13,800	0.38
Na	0.02	0.7	0.03	28,300	2,600	0.09
K	0.3	1.5	0.2	25,900	2,200	0.09
Mg	0.04	0.6	0.07	20,900	400	0.02
H	10.5	—	—	1,400	93,100	66.5
P	0.07	0.1	0.7	1,180	6,300	5.33
Mn	0.001	0.1	0.01	1,000	1	0.001
S	0.05	0.05	1	520	6,400	12.30
C	18	2	9	320	193,700	605.3
Cl	0.02	0.01	2	200	1,800	9.0
Rb	0.0005	0.005	0.1	120	9	0.07
V	0.00012	0.01	0.01—0.1	110	0.03	0.002
Ni	0.00005	0.003	0.02	80	0.03	0.00037
Zn	0.0005	0.005	0.1	65	25	0.38
N	0.3	0.1	3	46	51,400	1117
Cu	0.0002	0.002	0.1	45	4	0.09
Co	0.00002	0.0002	0.1	23	0.04	0.0017
Pb	0.00005	0.001	0.05	15	0.5	0.03
Sn	—	—	—	3	2	0.67
Br	—	—	—	3	2	0.67
B	0.001	0.001	1	3	0.2	0.067
Mo	0.00001	0.0003	0.03	1	0.2	0.20
I	0.0012	0.0005	2—20	0.3	1	0.03

表 2-1 只能看到有关组成间的大致关系。如人与地壳的丰度比大于 1 的有 C、P、S、Cl，而植物与土壤丰度比大于 1 的有 C、N、Cl、I。从丰度比中可以看出，动物和植物中，C 元素都多，而植物和人体中含量少而土壤和地壳中含量多的则有 Si、Al、Fe、Ti 等。除 C、H、

O 等外,人体中含量较多的元素还有 Fe、Ca、S、Na、K,而植物中则是 Al、Mn、Cu、Mg、Si、K、Na。人体之所以含 Ca 较多,是由于作为脊椎动物特征的骨骼含磷酸钙,至于 Na、Cl、Fe 则是血液的主要成分。与人体中的铁相对应,植物中的 Mg 则是叶绿素的主要构成元素。因此,对于人体中元素的分布,要从地球化学的角度去研究,但其分布模式常常要涉及诸如生理学及生物化学方面的知识。

在自然界中,存在某些生物对某个元素的选择性积累,有些生物物种对不同金属有不同的耐受水平。一些海洋生物能够从很稀的水溶液中富集 C、N、P,而其原因不详。有的能富集钙而形成外壳(CaCO_3),硅藻能积累硅(SiO_2)。人们还发现海洋生物结合金属有十分严格的专一性,如被囊类动物能富集钒,富集因子达 3×10^5 ,

表 2-2 某些海洋生物对金属的富集

元素	海 扇	蚝	蛤		蜆	
	富集因子	富集因子	含量(ppm)	富集因子	含量(ppm)	富集因子
Hg	—	—	2.85	9.5×10^4	1.55	5.2×10^4
Pb	5.2×10^3	3.3×10^3	2.43	8.1×10^4	3.31	1.1×10^5
Cl	2.36×10^6	3.2×10^4	—	—	—	—
Ti	—	—	32.7	3.3×10^4	18.5	1.9×10^4
V	4.5×10^3	1.5×10^3	1.32	6.6×10^2	0.24	1.2×10^2
Cr	2.0×10^5	6.0×10^4	3.27	6.5×10^4	1.06	2.1×10^4
Mn	5.6×10^4	4.0×10^3	24.5	1.2×10^4	36.1	1.8×10^4
Fe	2.9×10^5	6.8×10^4	—	—	—	—
Co	—	—	0.85	8.5×10^3	0.32	3.2×10^3
Cu	3.0×10^3	1.4×10^4	16.1	5.4×10^3	25.4	8.5×10^3
Zn	2.8×10^4	1.1×10^5	34.0	3.4×10^3	31.2	3.1×10^3

金枪鱼及某些蛤类特别能富集汞,表 2-2 列出某些海洋生物对金属的富集。有人认为这些生物的粘液膜直接曝露于海水,可像吸附

剂一样对金属作用,或生成配合物使性质相当稳定。已研究过章鱼特别能富集铜的机理,从章鱼的血液中分离出含铜的血蓝蛋白,分子量为 2.7×10^6 ,它不具备辅基,由蛋白质分子本身参与配位作用。还有研究指出,在 pH~8 的条件下,水生生物体的蛋白质可降解成肽,而肽的 N-末端有优先配位铜的部位。还有人研究鱼鳃表面的膜,它由磷脂组成,后者可提供带有效负电荷的表面,其部位可供路易斯酸-碱配合物形成。由此可见分子水平的研究可以很好的解释这些看来很奇异的自然界现象。

(2) 生物体利用无机元素的原则

生物圈(biosphere)是地壳的一部分,为现存生物及其遗骸所占的空间,包括大气对流圈和水圈的一部分、土壤以及岩石圈的一部分。生物圈大致可分为三部分:即生物物质(人、动物、植物及微生物);生物环境(土壤、水、空气);生物起源的岩石和矿物等(腐殖质、煤、石油等)。我们要讨论的分布,即限制于此范围内。生物在生物圈进化历程中受环境的影响,也可以归为生物地球化学。如前已述及,海洋中生命的起源和进化,导致各种动物体内成分与海

表 2-3 一些动物血液(及组织)的化学组成(%)

样品来源	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄
海水	3.61	3.91	12.1	181	20.9
海蜇	5.62	4.06	11.2	187	13.4
章鱼	5.18	4.13	11.4	186	13.2
蟹	3.73	4.85	1.72	171	6.7
海胆	4.61	2.71	2.46	166	—
海星	5.75	2.98	2.76	169	—
鲨鱼	9.50	3.93	1.41	150	—
鳕	4.33	3.10	1.46	138	—
青蛙	—	3.17	0.79	136	—
狗	6.62	2.80	0.76	139	—
人	6.75	3.10	0.70	129	—

取 Na=100。参照 MaCallum, 1926。