

HUANJIING WURAN WUZHI
YU DUXING

环境污染物质与毒性

〔日〕山根靖弘等编著

Cd

· 无机篇 ·

Hg

Pb

四川人民出版社

50.955/1
111

环境污染物质与毒性

(无机篇)

山根靖弘 贺振东
(日) 高鲁英伍 编著 林绍韩 译
内山 充 李鸿海

刘学泽 校

21983/18



四川人民出版社

（成都盐道街三号）

四川省新华书店发行

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

（成都盐道街三号）

环境污染物质与毒性

四川人民出版社出版

（成都盐道街三号）

四川省新华书店发行

四川新华印刷厂印刷

开本787×1092毫米1/16印张15 插页4 字数311千

1981年8月第1版

1981年8月第1次印刷

印数：1—5,700册

书号：13118·52

定价：1.80 元

前 言

本书于1980年3月由日本南江堂株式会社出版，我们认为本书反映了近年来最新科技成果，对环保、卫生、医学等学科都有重要的参考价值。为此，我所立即组织力量进行翻译，使之能在短短的半年时间内译完定稿，尽快地介绍给国内读者。

译稿曾经四川医学院李寿祺副教授负责审阅，此外，参加翻译的还有鲜文洞同志。

在出版过程中，得到四川人民出版社的大力支持，在此表示感谢。

成都市环境保护科学研究所

1980年12月

译者的话

本书在综合大量文献资料的基础上，结合作者近年来的研究成果，对环境无机污染物质侵入人体的途经与毒性，化学形态与毒性，污染物的相互作用与毒性，金属硫蛋白与毒性，金属与癌症等关系，以及某些物质的分析方法等，进行了总的论述。重点对环境中具有较强毒性的汞、镉、铅、铬、锡、硒、砷、氟及硫氧化物、氮氧化物、臭氧等无机污染物质的性质、用途、毒理，对人体的危害作用，致病机理，以及这些物质在环境和人体中的产生、分布、循环和转化进行了详细的论述。为制定环境质量标准，防治职业病和环境污染，提供了重要的科学依据。

本书重点所在，是近年来环境科学与毒理学中最引人注目之处。书中所阐述的问题涉及环境科学、医学、卫生学、化学、生物学、地学等学科。特别对近年发展起来的边缘学科——生物无机化学、环境毒理学、医学地理和生命科学等，有较大的参考价值。

在翻译中，对原著的个别字句略作删减。

由于时间仓促，水平有限，错误在所难免，敬请读者批评指正，以便我们翻译本书的有机篇时有所参考。

译者

1980年12月

原 序

随着工业的高度发展,化学物质对环境的污染,已给人类健康造成了危害。甲基汞中毒症—水俣病就是其中一例。

围绕这些化学物质引起的中毒病症,世界各国已深入开展了环境污染与中毒的研究,迄今已发表了大量的研究论文,积累了很多研究成果。

在此我们以环境污染物的分析及其毒性为重点,汇集了这一领域中进行过深入研究的许多作者之大成,依次编辑成书。由于环境污染物种类繁多,故将无机物质和有机物质分册论述,本书为无机物质篇。

对于环境污染物质的研究,也可说是始于分析又终于分析。为要了解环境污染现状,首先应有准确且灵敏的分析方法,这是毋须赘言的。在研究污染物对生物的影响时,为了要在毒理学或生物化学上掌握其作用机理,也必需使用分析手段。不仅是定量分析,而且弄清物质的存在形态,这对于阐明中毒原因都是不可缺少的。

由于污染物的分析在这一领域的研究中有着极其重要的地位,故将分析中应注意的事项放在本书的开头。

其次,在论述毒理时,提出了化学形态与毒性的关系,金属之间的相互作用,以及认为对金属毒性有抑制效果的低分子特殊蛋白质—金属硫蛋白;作为分论,对汞、镉、锡、铅等金属,硒、砷、氟等阴离子,二氧化硫、二氧化氮及臭氧等气态物质,就其毒性和分析两个方面进行了阐述。

本书不局限于中毒学,而是以污染化学物质的分析、代谢、分布等为中心,从物质这一侧面来重点阐述中毒理论。

山根靖弘

高田英伍

内山 充

1979年12月

目 录

前言	i
译者的话	ii
原 序	iii
一、概论（无机环境污染物的分析与 毒性问题的展望）	山根靖弘 1
前言	1
1. 金属的毒性问题	1
1.1 金属与生物成分的反应	2
1.1.1. 金属与蛋白质（氨基酸）的反应	2
1.1.2. 金属与核酸的反应	2
1.1.3 金属与其他成分的反应	2
1.2 金属的浓度与毒性	3
1.3 金属的化学形态与毒性	3
1.4 金属侵入体内的途径与毒性	3
1.5 排泄（生物半减期）与毒性	3
1.6 金属硫蛋白与毒性	4
1.7 金属间的相互作用与毒性	4
1.8 金属与癌	4
2. 金属的分析方法	5
2.1 一般分析方法	5
2.2 取样与预处理	6
2.3 金属化学形态的分析	6
2.4 多元素同时分析	6
2.4.1 发射分光分析法	7
2.4.2 放射化学分析法	7
2.4.3 X射线荧光分析法	7
2.4.4 气相色谱法	7
结语	7
文献	8
二、环境痕量金属分析 （样品保存与预处理中的损失与污染）	

.....岩岛 清・藤田昌彦.....	9
---------------------	---

前言

1. 样品的采取.....	9
1.1 器官采样器皿的选择.....	9
1.2 水样保存容器的选择.....	10
1.3 水样保存容器的清洁.....	10
1.4 水样悬浮物与过滤.....	11
2. 样品的保存.....	12
2.1 生物样品.....	12
2.2 水样.....	13
2.2.1 硒.....	14
2.2.2 铬、镉和铅.....	15
2.2.3 汞.....	15
3. 制备样品时的损失.....	17
3.1 样品的消化.....	17
3.1.1 生物样品.....	17
3.1.2 水样.....	18
3.2 浓缩.....	18
3.2.1 共沉淀法.....	19
3.2.2 共结晶法.....	20
3.2.3 液-液萃取法.....	20
3.2.4 离子交换树脂法.....	20
3.2.5 树脂吸附法.....	21
3.2.6 冷冻干燥法.....	22
结语.....	23
文献.....	23

三、化学形态与毒性内山 充..... 28

1. 环境污染物的存在形态.....	28
2. 动植物体内吸收的重金属.....	28
3. 重金属(包括类金属)的特性.....	29
4. 配位络合物的形成.....	29
4.1 水中重金属的存在形式.....	29
4.2 食品和生物体中的重金属络合物.....	30
4.2.1 软体动物中的重金属.....	31
4.2.2 谷物中的重金属.....	32
4.3 生物体内的循环与生物络合物.....	33
4.4 两种金属的相互作用.....	33
5. 有机金属化合物.....	34
6. 氧化还原的价态变化.....	35
6.1 砷.....	36
6.2 铬.....	36
结语.....	37

文献	37
四、无机物质的相互作用与毒性..... 山根靖弘.....	39
1. 与铜的相互作用.....	39
1.1 铜与铜	40
1.2 铜与铜	40
2. 与铁的相互作用.....	41
2.1 铁与锰	41
2.2 铁与铜	41
2.3 铁与铅	41
3. 与镉的相互作用.....	42
3.1 镉与铜	42
3.2 镉与铁	42
3.3 镉与硒	42
3.4 镉与镉	43
4. 与汞的相互作用.....	43
4.1 汞与硒	43
4.1.1 抑制作用	43
4.1.2 肝和肾中的汞及硒含量	44
4.2 汞与铜	45
4.2.1 铜的抑制效果	45
4.2.2 器官中汞与铜的分布	45
4.2.3 肝脏可溶性组分中铜的凝胶过滤型与金属硫蛋白	45
4.2.4 可溶组分中的汞与铜	45
4.3 汞与铜	47
5. 相互作用的机理.....	47
5.1 直接反应	47
5.2 通过形成金属硫蛋白的抑制反应	48
5.3 置换反应	48
结语	48
文献	49
五、金属硫蛋白	50
前言	50
1. 金属硫蛋白的化学结构.....	51
2. 金属硫蛋白的合成.....	51
2.1 动物试验合成的金属硫蛋白.....	51
2.2 金属硫蛋白合成的机理	53
2.3 金属硫蛋白的转换	55
2.4 金属硫蛋白是由何种金属诱导合成的	58
2.5 用细胞培养合成金属硫蛋白	58
3. 金属硫蛋白的生物学作用	60
4. 金属硫蛋白引起的肾病.....	61
结语	62

文献	62
六、汞（河流等底质中汞的动态与生物浓缩）	赤木洋勝 65
1. 问题的提出	65
2. 鱼类中汞的来源	66
3. 底质中汞化合物的转化	68
4. 底质—水—鱼实验体系中甲基汞的形成与转移	71
5. 底质中汞化合物的转化机理	73
文献	75
七、汞（动物体内汞的动态与毒性）	井村伸正 77
前言	77
1. 汞化合物在动物体内的动向	77
1.1 吸收	77
1.2 在器官中的转移和分布	78
1.3 排泄	82
2. 生物转化	83
2.1 无机汞的氧化与还原	83
2.2 有机汞的无机化	85
2.3 无机汞的甲基化	85
结语	86
文献	87
八、镉	野见山一生 91
前言	91
1. 环境中的镉	91
2. 镉的化学形态	91
3. 镉的分析	92
4. 镉在生物体内的动态	93
5. 镉对健康的影响	94
5.1 急性中毒	94
5.2 慢性中毒	94
5.2.1 对肺的影响	94
5.2.2 对肾的影响	95
5.2.3 对肝的影响	100
5.2.4 对骨的影响	100
5.2.5 其他影响	100
5.3 镉对健康影响的诊断	101
5.4 镉对污染地区居民健康的影响	101
5.5 痛痛病患者的健康现状	101
6. 肾皮质中镉的临界浓度	104
结语	104
文献	104
九、铅（对卟啉和血红素代谢的影响）	三浦 創・原田幸一・大森昭子 108

前言	108
1. 卟啉的生物合成与排泄	109
2. 卟啉与血红素生物合成的调节	110
3. 铅中毒与卟啉代谢异常	111
4. 铅在卟啉生物合成系统中对各种酶的影响	112
4.1 ALA合成酶	112
4.2 ALA脱水酶	112
4.3 亚铁螯合酶	113
4.4 卟啉和血红素形成系统的其他酶	114
5. δ -ALA和粪卟啉在尿中排泄的机理及其意义	114
6. 红细胞游离原卟啉与锌原卟啉	115
7. 铅对卟啉和血红素形成系统影响的概述	116
8. 铅接触评价指标与血铅的剂量反应关系	117
结语	118
文献	118
十、铬	佐谷户安好·中室克彦 121
前言	121
1. 毒性	121
1.1 急性毒性	121
1.2 亚急性与慢性毒性	121
1.2.1 呼吸器官损害	122
1.2.2 皮肤损害	122
1.3 致癌	123
1.4 致突变与细胞遗传毒性	124
2. 铬在体内的动态	125
2.1 吸收、分布与排泄	125
2.2 与血液成分的相互作用	126
文献	126
十一、锡	山本丈夫·山口正義 129
前言	129
1. 环境中锡的分布	129
1.1 锡矿	129
1.2 自然环境中的锡	129
1.3 生活与作业环境中的锡	130
1.4 食品与锡	130
2. 人与大鼠的锡代谢	130
2.1 锡的摄取与代谢	130
2.2 大鼠的锡代谢	131
3. 锡的毒性	131
3.1 锡的急性毒性	131
3.2 锡的亚急性毒性	132
3.3 锡的慢性毒性	132

3.4 锡损害的靶器官.....	132
4. 锡的毒作用	132
4.1 锡引起的胃酸分泌异常.....	132
4.2 锡引起的糖代谢异常.....	133
4.3 锡引起的肠、肝、胆系统中钙代谢异常.....	133
4.4 锡引起的肾钙异常.....	134
5. 食品中锡的分析	135
5.1 极谱法.....	135
5.2 比色法	136
5.3 原子吸收法	136
结语	137
文献	137
十二、硒	佐谷户安好・中室克彦.....139
前言	139
1. 毒性.....	140
1.1 急性毒性.....	140
1.2 亚急性与慢性毒性.....	140
1.3 致癌.....	141
1.4 细胞遗传毒性.....	141
2. 体内的代谢.....	142
2.1 吸收, 分布、排泄.....	142
2.2 硒在生物体内的代谢.....	143
文献.....	145
十三、砷.....	木村修一・古川勇次.....148
前言	148
1. 砷化合物的毒性及其影响因素.....	148
2. 砷的分布及其化学形态.....	151
3. 砷与砷化物的致癌性.....	154
4. 砷化物在机体内的动态.....	154
5. 关于砷为必须元素的认识.....	156
结语	157
文献	157
十四、氟(大气中的氟化物)	角田文男.....160
前言	160
1. 大气中的氟化物浓度	160
2. 氟化物的大气污染特征.....	161
3. 大气污染物——氟化物的毒性评价	162
结语.....	164
文献.....	165
十五、氟(氟离子)	山本丈夫・祐田泰延.....166
前言.....	166

1. 氟在机体内的分布与代谢	166
2. 氟与血液	168
2.1 血浆中结合的氟	168
2.2 血浆氟浓度与疾病	169
2.3 血浆生理离子与氟	169
2.4 红细胞与氟	170
2.5 血小板与氟	170
3. 氟与生理离子的动态	171
4. 氟与肾功能	171
5. 氟与骨损害	173
5.1 骨的形成与氟	173
5.2 膝外翻症地方病	174
5.3 氟骨症	174
6. 氟与甲状腺	175
结语	176
文献	177
十六、硫氧化物(亚硫酸与生物成分的相互作用)	早津彦哉 179
前言	179
1. 亚硫酸的化学性质	180
2. 环境中的亚硫酸	180
3. SO _x 的毒性	180
3.1 二氧化硫与亚硫酸盐的毒性	180
3.2 三氧化硫的毒性	181
4. 亚硫酸的代谢	181
5. 与生物成分的反应	182
5.1 与各种生物成分的反应	182
5.2 与核酸的反应	184
5.2.1 与嘧啶碱基的反应	184
6. 亚硫酸的诱变性	186
结语	188
文献	188
十七、氮氧化物(大气中氮氧化物的危害性与环境标准)	中岛泰知 190
前言	190
1. 实验研究	191
1.1 二氧化氮	191
1.1.1 对肺功能的影响	192
1.1.2 对呼吸器官病理组织学的影响	193
1.1.3 生化影响	194
1.1.4 全身性影响	195
1.1.5 对抗感染能力的影响	195
1.1.6 与其他大气污染物的复合影响	196
1.2 一氧化氮	197

1.2.1 一氧化氮的影响	197
1.2.2 一氧化氮血红蛋白	198
2. 流行病学调查	198
2.1 流行病学调查结果	199
2.2 流行病学调查存在问题	200
3. 二氧化氮的环境标准	201
3.1 标准的制定及其修定	201
3.2 有关二氧化氮的方针与环境标准的讨论	201
4. 世界卫生组织关于二氧化氮的指标	202
结语	203
文献	204
十八、臭氧	横山蝶二・南部滋郎 207
前言	207
1. 臭氧的毒性特征	207
1.1 臭氧在呼吸器官的作用部位	207
1.2 与毒性有关的化学性质	208
2. 对肺功能的影响	209
2.1 对人体肺功能的影响	209
2.2 动物实验结果	211
2.3 对支气管反应性的影响	212
3. 对呼吸器官的病理组织学影响	212
4. 生化影响	214
5. 耐受性	216
6. 对气道抗感染能力的影响	217
结语	218
文献	219
十九、有关文献 (I)	高昌英伍 223
1. 有关基础生命科学与化学的学术杂志	223
2. 有关毒理学与环境卫生的定期刊物	223
3. 综合性杂志	224
4. 世界卫生组织、联合国粮食与农业组织的刊物	224

一、概 论

——无机环境污染物的分析与毒性问题的展望——

山根靖弘

前 言

随着工业的发展与人类生活的高度文明化,污染物的排放,使环境恶化日趋严重,已直接或间接地对各种生物造成了威胁。这种污染物对人类健康的危害,也已成为一个严重的社会问题而受到各方面的密切注视。例如,排放到环境中的汞就会引起水俣病这类公害病;象多氯联苯这种难以降解的有机物,如果排放到环境中,就会被生物所浓缩,并通过食物等进入人体而影响健康。

就环境污染物质而言,可大致分为以汞为代表的无机污染物和以多氯联苯为代表的有机污染物。

在无机环境污染物中,有汞、镉、铬、砷、硒、锡、铅、氟、亚硫酸、氮氧化物及臭氧等,其中汞、镉、铬、锡、铅为重金属,砷与硒为类金属,除气体外大多为金属。

以金属为代表的无机污染物的特征是:排放于环境后,不象有机污染物那样易分解,而是长期残留于环境中,一旦进入人体,也不会体内分解和变化。DDT作为有机物,可以说非常稳定,但由于在环境中具有卤代作用,也会引起代换或分解而变成另一种物质。

由于有机污染物在环境中分解,或在体内代谢而变成另一种物质,所以毒性作

用有时可能是污染物本身,也可能是它的分解或代谢产物。这类物质的毒性是复杂的。与此相反,金属的危害性在于其本身所表现出的毒性作用。

这种毒性作用有时是由微量金属导致,因此要重视微量金属的存在。

为要了解环境中或体内微量金属的存在及其作用,微量金属的分析就成为技术上的重要问题。

近年来由于金属分析方法有了很大进步,环境或机体中微量金属已能检出,由此取得了许多有关污染与有害性的情报,这种研究也日趋重要。

本章拟就有关分析与毒性问题作如下论述。

1. 金属的毒性问题

在考虑金属的毒性时,因问题太多,试举下列问题阐述之。

当金属或其化合物侵入机体时,因其毒性几乎都是通过与机体成分的结合而发挥作用,所以,研究它与机体哪些成分起反应,有关这方面的知识是很重要的。

另外,存在于机体内的金属浓度对毒性也很重要,超过某一阈值则往往致病。因此,有必要确定金属的浓度与存在部位(器官)。

再者，金属侵入机体的途径、金属的化学形态与毒性都有很大的关系。例如，氯化汞（无机汞）与甲基汞（有机汞）在机体内的致病作用就有许多不同之处。此外，还要注意进入机体内的金属与生物成分的结合状态，即机体中的化学形态也与毒性有密切的关系。

除此以外，在论述金属的毒性时，排泄速度及金属间的相互作用也不可忽视。

如上所述，在论述金属的毒性时，因有许多必须注意的问题，故拟从以下几方面分别加以说明。

1.1 金属与生物成分的反应

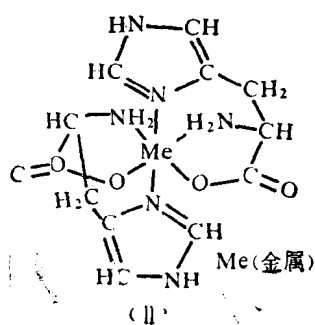
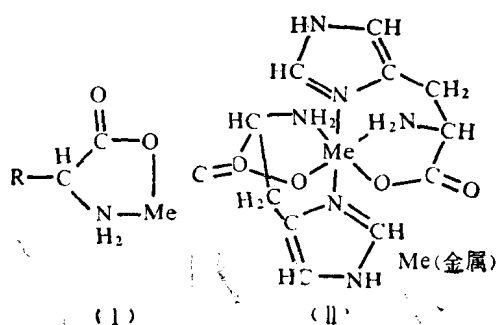
当金属离子侵入机体后，几乎不是以离子的形式存在，而是与生物成分结合，往往生成金属络合物或金属螯合物。因为氨基酸、肽、蛋白质、核酸及脂肪酸等生物成分多有与金属结合的基团，故金属易于和这些生物成分结合。

与金属反应的生物成分中，蛋白质（氨基酸）和核酸是特别重要的成分。

1.1.1 金属与蛋白质（氨基酸）的反应

因氨基酸中有羧基和氨基，它们构成配位基与金属结合，形成金属螯合物。

其一般结构如下图（I）所示。



肽与蛋白质也和这种氨基酸类似，以相同的形式与金属结合。组氨酸的咪唑核的N基、半胱氨酸的SH基、以及酪氨酸的酚性OH基，这些基团与羧基、氨基（或亚氨基）等一起，与金属结合而形成复杂的金属螯合环。一般而言，当金属与咪唑核的N基或与半胱氨酸的SH基起反应而形成多核螯合环时，与金属螯合的稳定性增强。组氨酸与金属螯合的金属螯合物构造式如（II）所示。

蛋白质在机体中的作用是以酶为中心的。这种酶的活性中心含SH基时，与重金属具有特别强的反应性。重金属的作用就在于使酶失去活性，这时金属对酶的损害就表现出毒性。另外，酶的非活性中心的其它部分与重金属结合使结构发生变形，有时活性也会减弱。

由于金属酶的活性中心上的金属与污染金属起置换反应，有时亦失去活性。

如上所述，由于金属与蛋白质的反应，使蛋白质（酶）的机能消失，由此使机体正常机能减弱也往往表现出毒性。

1.1.2 金属与核酸的反应

与蛋白质反应同等重要的是金属与核酸的反应。核酸中含有各种碱基、磷酸与糖，尤其是与金属反应性较强的嘌呤碱基与磷酸。嘌呤碱基中的鸟嘌呤与腺嘌呤含有与金属反应的N、OH或NH₂基，极易与金属起反应。因此，金属一旦侵入生物体，与核酸碱基结合就会引起核酸立体结构的变化，碱基对的错误配对。这种核酸的参与就会影响细胞的遗传，有可能使生物体畸变或致癌。

1.1.3 金属与其他成分的反应

如上所述，蛋白质或核酸等与金属结合大都有害；其他生物成分也都能与金

属反应,例如。含氧脂肪酸、磷酸、糖等多能与金属反应;儿茶酚胺、维生素、激素等微量活性物质也多与金属结合。与金属的这种结合,也可能使机体中活性物质的活性与机能增高,但大都失去本来的活性。

1.2 金属的浓度与毒性

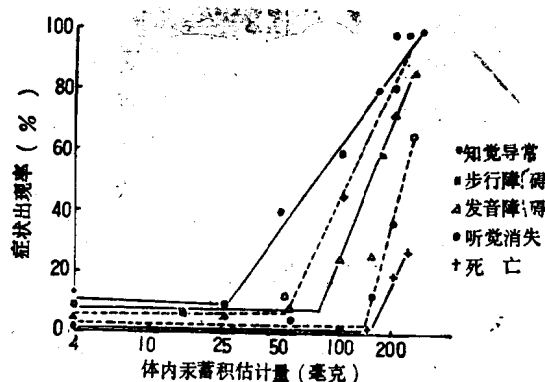
在重金属侵入机体时,毒性的大小受金属浓度的影响。当接触蓄积性很强的汞时,亚急性或慢性中毒是在体内总蓄积量或易受累的器官中蓄积量超过某一限度时出现的。这一限量或浓度称之为阈值,但如果未超过这一阈值时,即使金属在体内长期存在也不会产生危害。

为此,在评价毒性时,有把机体内与器官中的汞浓度作为一个问题提出的必要。图 I—1 表示甲基汞的含量与症状出现率的关系^[1]。

在对甲基汞最敏感的人中,发现知觉异常时,体内甲基汞蓄积量为25毫克,步行障碍为55毫克,发音障碍为90毫克,听觉消失为170毫克。

1.3 金属的化学形态与毒性

虽然前面已经谈过了机体内的金属浓度与中毒有密切的关系,但仍须考虑由于



图I—1 症状出现率与甲基汞体内总蓄积量,发病时体内蓄积量的关系

侵入体内的金属化合物的种类,即化学形态不同中毒的情况也有所差异。

就以代表无机汞的氯化汞与代表有机汞的甲基汞的毒性来比较时,特别是在慢性中毒的情况下,无机汞多出现肾损害与轻度肝损害,甲基汞则会产生特异的脑神经障碍。这时,甲基汞在脑内蓄积,而无机汞在大脑中的蓄积极其微量,说明汞化合物的危害性受蓄积差异影响。

因此,不同化学形态的毒性差异在于对特定器官内蓄积性的差异。

但是,除了浓度上的差别以外,还有其它一些问题。例如,尽管投与丁基汞时脑内汞量比投入乙基汞而中毒的动物还多,但仍不发生中毒。这一事实说明简单的烷基结构具有更大的毒性,化学形态对毒性的影响亦很大。

由上所述,因化学形态的不同,或使各器官内的浓度分布有所变化,或产生与浓度无关的特异性作用等,估计毒性系因代谢与作用的复合影响所致。

关于化学形态与毒性的关系,请参考第三章,内山有详细阐述。

1.4 金属侵入体内的途径与毒性

环境中的金属侵入体内的途径有经口、呼吸道及皮肤三种。金属的毒性与侵入途径有很大关系。例如经口摄入金属汞时,由消化道吸收的量就微乎其微,几乎不吸收,故其毒性甚小。但金属汞以蒸气形式经呼吸道吸入体内时,就表现出强烈的毒性。这是由于肺能吸收相当多的汞蒸气所致。此例清楚表明,侵入途径不同,其毒性因之而异,故在作毒性评价时,要注意其侵入途径。

1.5 排泄(生物半减期)与毒性

金属排泄的难易即生物半减期,与毒