

# 放射性元素在体内的 蓄积和排除



人民卫生出版社

# 放射性元素在体内的 蓄積和排除

B. C. 巴拉布哈, Г. E. 弗拉德金 著

吳德昌 王仁芝 龔詒芬

顧远錫 叶常青 張卿西

譯

張卿西 吳德昌 校

人民衛生出版社

一九六〇年·北京·

## 內 容 提 要

本书綜合了放射性物質毒理学的近代主要文献資料，結合作者自己的研究工作，对放射性物質的化学及物理-化学特性，它在机体内代謝、蓄积和排除的規律与机制，絡合物加速排出作用的規律和基本原則，以及鋇、鉍、釷等放射性物質在体内行徑的特点进行了全面与細致的論述。可供生物学家、医生和放射生物部門科学工作者閱讀参考。

В. С. БАЛАБУХА, Г. Е. ФРАДКИН

НАКОПЛЕНИЕ

РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В ОРГАНИЗМЕ И ИХ ВЫВЕДЕНИЕ

МЕДГИЗ—1958—МОСКВА

放射性元素在体内的蓄积和排除

开本: 787×1092/32

印張: 5

字数: 108千字

吳 德 昌 等 譯

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

·北京崇文區護子胡同三十六號·

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

統一書号: 14048·2354

1960年9月第1版—第1次印刷

定 价: 0.70元

(北京版)印数: 1—6,700

## 前 言

本书供生物学家、医生以及对放射生物学问题感兴趣的科学工作者使用。

放射性元素在器官及组织内蓄积及分布过程的研究在这个新的生物学领域中占有特殊的地位。

如果在放射性元素的化学特性、物理-化学特性与它们在机体内命运之间的关系方面缺乏明确的概念，那就没法研究放射性元素代谢的特点。

这个原则曾是审查并分析已有实验材料的出发点。因而对于毒理学中的专门性问题就注意得较少。

本书由两部分构成。在第一部分中 (Г. Е. Фрадкин) 对于决定镭土族、稀土族和重元素的放射性同位素代谢特点的一般规律进行探讨。

在第二部分中 (В. С. Балабуха) 详细地叙述并讨论了关于亲骨性放射性同位素各个代表性元素在体内行径 (поведение) 的材料。

作者并不企求详尽无遗地阐明这个新问题，因为有一系列问题迄今尚未获得足够的实验根据。

# 目 录

緒 論	1
第一部分	3
放射性同位素在机体内的行徑	3
某些放射性元素的化学和物理-化学特性	3
硷土族(鋇)、稀土族(釷及其它)和重元素(鈾、釷)的放射性同位素之蓄积和自体内排出过程的机制	10
放射性同位素在体内行徑的特点	14
若干硷土族(鋇)、稀土族(釷)和重元素(釷)在体内行徑的特点	25
网織-内皮系統吞噬机能下降对放射性元素在体内蓄积的影响	28
生理反应对放射性物質在体内行徑的影响	32
結 論	35
絡合剂对放射性同位素自体内加速排出的作用	36
当放射性同位素損伤时絡合剂所显示的加速排出效果的分析	52
寻求新絡合剂的基本原則	56
有机化合物的构造与其形成絡合物能力的关系	59
利用自然形成絡合物的現象来加速放射性同位素自体内排出的可能性	64
有关放射性鋇加速排出的途徑及办法	70
第二部分	73
放射性鋇	73
序 言	73
骨晶体的化学成分及其物理-化学性質	75

关于錫的稳定性同位素在体内代謝的資料	78
錫的放射性同位素在器官及組織中的分布	81
放射性錫在骨骼中的定位	88
放射性錫的毒性和損伤的远期后果	94
放射性錫的排出	96
放射性錫向后代的傳遞	99
預防措施和放射性錫自体内的加速排出	101
結語	107
放射性鉍	108
放射性鉍之物理-化学状态对它在組織与器官中分布的影响	108
无载体不可称量性鉍的分布	112
鉍的毒性	117
放射性鉍在体内的分布与該元素被引用的化合物特性的关系	118
鉍自体内的排出	122
結語	129
铯	129
铯的毒性与分布	129
铯在体内行徑的特点取决于它进入体内的不同途徑	132
同位素的引用量, 动物的年龄与飼料对铯在机体内行徑的影响	135
铯在組織中的微細分布	136
铯从机体内的自然排出	136
铯从机体内的加速排出	138
結語	145
其它亲骨性放射性同位素在机体内行徑之簡述	146
总結語	154

## 緒 論

由于放射性同位素在科学、技术以及国民經济中日益广泛地应用，我們必須尽量更全面地了解它对人体的作用。

当放射性同位素进入机体时，在某些情况下可发生急性或慢性放射病。

既然放射性同位素损伤作用的原因是它的电离輻射，那么，放射损伤的决定性因素便应当是組織所吸收的放射能的数量，后者照例称为組織剂量。

組織剂量取决于該放射性同位素所放出的射綫的性质与强度。射綫性质可以根据电离密度，亦即光子以及 $\alpha$ 或 $\beta$ 粒子射程的每单位距离內离子对的数目来判定。由于射綫致伤作用与机体生物代謝物(биосустрат, 亦可譯为生物基質, 即生物体内的代謝物质——譯者注)的电离强度有关，因此，产生最大电离密度的 $\alpha$ 輻射体所具有的毒性最强，其次是 $\beta$ 輻射体，而最弱的是 $\gamma$ 輻射体。

关于生物代謝物电离时在机体組織中所发生的反应与过程的质与量上的评价，在B. H. Тарусов教授的专著中已經讲得很清楚<sup>①</sup>。

本书将对放射性同位素进入机体时，决定着組織受照射强度的过程及反应进行探討。照射强度是机体内部所蓄积的

<sup>①</sup> B. H. Тарусов. Основы биологического действия радиоактивных излучений. М., Медгиз, 1955. 中譯本, “放射綫生物学作用原理”, 人民卫生出版社, 1958年。

放射性同位素总量的函数。假若放射性同位素在机体内的分布是均一的话，那么所有组织的照射强度将完全相等。但是放射性同位素在器官及组织中的蓄积是不均一的。

放射性同位素在组织和器官中的分布是有其特点的。分布可分为三种基本类型：弥漫型分布<sup>①</sup>，亲网织-内皮型分布和亲骨型分布。

硷族元素的同位素按第一种类型分布于体内，钷和钷的同位素按第二种类型分布，硷土族元素的放射性同位素、镭、钷和稀土族元素的同位素则按第三种类型分布。这种区分在一定程度上是人为的，因为，正如在本书后面将证实的那样，分布的特性系取决于同位素的重量剂量，及含有放射性元素的各种化合物的物理-化学性质。此外，参与正常代谢过程的一些元素（碘、磷、镉、钙、铁、钴及其它）的放射性同位素，在定位上具有相应稳定性元素所固有的特殊选择性。例如，碘的放射性同位素主要蓄积在甲状腺中，磷、钙、镉的放射性同位素主要蓄积于骨组织中。

照射强度不仅取决于辐射体主要定位在这个或那个组织和器官，也取决于放射性同位素的物理-化学状态。例如，在组织放射自体摄影（historadioautograph）中可以看出某些放射性同位素是以放射性胶体形式存在于组织中。在组织中有放射性粒子的聚合体存在时则在该处形成了强度大的放射灶，从而也增强了该同位素的毒性作用。

辐射体的物理-化学状态和它在组织和器官中的特异性分布，在很大程度上取决于放射性同位素的化学性质。所以，对放射性同位素在体内的化学行程的研究应予以很大的

<sup>①</sup> 绝不能认为“弥漫型分布”这个术语是恰当的，因为尽管硷族元素是分布于全身，但其数量最多者见于血。



重視。

自然，放射性同位素在体内的分布不仅取决于它本身的特性，而且也取决于机体内正在进行着的生理过程的性质。然而，在不否认这个毋庸争辩的情况的同时，应强调指出，没有放射性元素化学特性的知识是不可能预防放射性元素对人体作用后果方面有效地制定出措施来。

## 第一部分

### 放射性同位素在机体内的行径

#### 某些放射性元素的化学和物理-化学特性

正如前面已经指出的，放射性元素在组织和器官内的蓄积过程及其自机体排除，在很大程度上取决于这些元素的化学和物理-化学特性。这也就是简略地叙述放射性元素的化学和物理-化学特性的根本原因。

每一种放射性元素皆代表着门德列也夫周期系中一定的类、族、周期和列。元素在这个周期系中的位置决定了它的化学性质。根据这个规律性，下面将讨论那些由于定位于骨组织而对人类健康最有危险性的硷土族、稀土族和某些重元素的放射性同位素的化学和物理-化学特性。

#### 硷土族元素放射性同位素的化学特性

属于硷土族元素的放射性同位素有钙、锶、钍以及天然放射性元素——镭。

鈣的放射性同位素主要的来源有二：或是用中子和重氢核照射鈣的稳定性同位素，或由中子照射钍。由于这些反应，获得了具有很大实际意义的鈣<sup>45</sup>同位素。

在許多同位素中，鐿的放射性同位素（鐿<sup>89</sup>和鐿<sup>90</sup>）和鋇的放射性同位素（鋇<sup>140</sup>）是反应堆中鈾核裂变副产物。此外，鐿的同位素（鐿<sup>85</sup>和鐿<sup>89</sup>）亦可在鈾和鐿被重氢核照射、钷和鐿被中子和其它方法照射的过程中获得。

上述諸同位素和鐳均具有明显的金属特性，按比重言之，除了鐳以外，它們皆属于輕金属。在表 1 中介绍了这些元素的重要的物理特性。

表 1 硷土族元素和鐳的物理常数

指标名称	元 素			
	鈣	鐿	鋇	鐳
比重(克/毫升)	1.54	2.6	3.7	接近 6
熔点(度)	851	797	658	700
沸点(度)	1,240	1,366	1,537	—
原子半径(埃)	1.97	2.13	2.17	—

在化学活性方面，硷土族元素的同位素稍次于硷族元素。然而，与后者相似，它們在空气中也很快地被氧化而且在室温下就能使水分解。硷土族元素的氧化物，与水化合后，就生成氢氧化物。随着原子量的增加，氢氧化物的溶解度及其硷性也同时增长。例如，当温度为 20°C 时，在 1 升水中可溶解 1.56 克氢氧化鈣，8 克氢氧化鐿及 38 克氢氧化鋇。

由于硷土族元素的同位素，其盐类的氢氧化物具有这样較佳的溶解性，故在“不可称量性”的濃度时不会形成放射性胶体。

与硷金属不同，硷土族元素同位素的盐类和鐳盐之中有

若干盐类是难溶于水的。属于这些盐类的有碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐及其它。钙、镧、铈和镥的氯化物及硝酸盐易溶于水。

镧土族元素能够形成络合物。

这种能力自钙至镥顺序减弱(钙>镧>铈>镥),这和这些金属的离子场强度随着原子半径之增加而下降有关。镧土族元素络合物的稳定性是比较小的。在表2中列举了镧土族元素与目前闻名的络合剂中最有效的一—乙烯二胺四醋酸(ЭДТУ, 亦即 EDTA)结合而形成之络合物的稳定性常数的对数值。

表2 ЭДТУ与钙、镧、铈和镥所形成的络合物的稳定性常数

元 素	稳 定 性 常 数 对 数 值
钙	10.70
镧	8.63
铈	7.76
镥	7.00

### 稀土族元素及其同位素的化学特性

属于稀土族元素或镧族元素的,通常包括原子序数自57至71,位于门德列也夫周期表中同一格位置的15种元素(镧、铈、镨、钆、铽、钇、铈、钐、铈、钐、铈、钐、铈、钐)以及钷和钷。

自镧至钐等稀土族元素的放射性同位素是反应堆中铀核分裂时生成的并用化学方法把它们自混合物中分离成纯品。钷的放射性同位素(钷<sup>91</sup>)亦存在于铀核裂变产物中。此外,同位素钷<sup>88</sup>和钷<sup>89</sup>可借重氢核对铈的照射,或中子和重氢核对

釷的照射而获得。

在鈾核反应堆中用中子照射釷时可获得釷的放射性同位素(釷<sup>40</sup>)。

上述各种同位素已广泛地用来进行各种科学研究工作。

所有稀土族元素皆属于門德列也夫周期系中第三类的副族。

这一族元素的最大原子价等于三，这是由稀土族元素原子的电子壳结构所决定的：在外层有两个电子，而在某一个内层有一个多余的电子。因此，为了要轉变成稳定型，这些元素的原子乃力求放出三个电子。然而，对这个一般規律說来，鈾是例外情况，它能形成許多四价鈾的衍生物。也有人描写过四价鐳和錒的氧化物，但是它們都是极不稳定的。

在鐳→釷→釷系列中，沿着箭头所指的方向，化学活性略有下降。鐳的化学活性表现得最明显：它直接而緩慢地使水分解并釋放出氢气，易溶于酸，而在加热时与类金属(металлоид)起剧烈反应。

釷、釷和鐳的氧化物在水中是不溶解的，但它們容易与水化合，产生氢氧化物 $\text{Me}(\text{OH})_3$ 。

稀土族元素的氢氧化物不溶于水。氢氧化物的硷性沿着釷-釷-鐳排列次序迅速增长，而氢氧化鐳已經是一种强硷。

稀土族元素的盐类的溶解度各不相同：氯化物、硝酸盐、醋酸盐易溶于水，然而，氟化物、碳酸盐和磷酸盐則难溶于水。硫酸盐按其溶解度說来則居于中間。

稀土族元素其中也包括釷的放射性同位素的盐类，在硷性环境中当濃度合适时可发生水解并生成放射性胶体——难溶性氢氧化物或其硷性盐。

由于按照方程式 $\text{Me}^3 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_3$ 看来，水解

过程乃取决于解离度，因而，伴随着氢氧化物的硷性由钇——镧的上升，稀土族元素盐类的水解度则沿着相同的方向减低。

钇、铈和镧的氢氧化物按其固有的物理-化学本性说来，是一种胶粒状胶体。它们皆易溶于酸而生成相应的盐类。

组成镧族的其它元素按其本身的化学特性看来系与镧和铈相似。这些元素的盐类的溶解度与镧和铈的盐类相同。

铈和其余的镧族元素不一样，它的四价氧化物和若干衍生物都是稳定的。金属铈及其盐类在空气中灼热时即产生二氧化铈( $CeO_2$ )。和这种氧化物相应的氢氧化铈不溶于水而是一种黄色胶体沉淀。氢氧化铈的硷性不强。这种情况就使水溶液中的四价铈的盐类水解的程度很高。

在硷性环境中铈系以四价形式存在，在酸性环境中它的四价化合物就不太稳定而转变为三价。

铈的四价化合物的存在，使该元素自镧族元素中区分出来，而后者整个说来，系与钇族元素非常近似的。

稀土族元素形成络合物的能力比硷土族元素明显得多。镧族元素与 $\Theta DTY$ 所形成的络合物较后者与硷土族元素所形成的络合物稳定一百万倍。

在表3中列举了 $\Theta DTY$ 与某些稀土族元素所形成络合物

表3  $\Theta DTY$ 与稀土族元素所形成的络合物的稳定性常数

元 素	稳定性常数的对数值	元 素	稳定性常数的对数值
镧 $La^{3+}$	14.70	铈 $Eu^{3+}$	16.70
铈 $Ce^{3+}$	15.40	钆 $Gd^{3+}$	16.70
镨 $Pr^{3+}$	15.75	铽 $Tb^{3+}$	17.40
钐 $Sm^{3+}$	16.55	镝 $Dy^{3+}$	17.75
		钇 $Y^{3+}$	17.50

的稳定性常数的数值。

### 钚的化学和物理-化学特性

最初，钚<sup>239</sup>系依靠人工方法由重氢核轰击铀<sup>238</sup>核而获得。目前也有资料说明：钚也极少量地混在铀矿内而存在于自然界中。

现在，下列一些钚的同位素是大家都知道的：钚<sup>232</sup>、钚<sup>234</sup>、钚<sup>238</sup>、钚<sup>239</sup>、钚<sup>240</sup>、钚<sup>241</sup>。上述诸同位素中，最重要的是质量数为239而半衰期为 $2.4 \cdot 10^4$ 年的同位素。这种同位素的核俘获到 neutron 时即引起链锁反应。

、1 微克钚<sup>239</sup>在一分钟内含有  $138 \times 10^6$  次  $\alpha$ -蜕变。

在钚<sup>239</sup>的能谱中，能量为5.150 百万电子伏的  $\alpha$  粒子辐射占 69%，能量为5.137 百万电子伏者占 20%，而能量为5.099 百万电子伏者为 11%。钚<sup>239</sup>同位素的  $\alpha$  粒子在空气中的平均射程等于 3.6 厘米。

在化学方面，钚接近于铀，但是，它也与后者有区别：其四价型化合物是稳定的。大家知道，铀是在六价型时形成较稳定的化合物。

四价型的钚( $\text{Pu}^{4+}$ )与强酸结合形成盐类。几乎所有四价钚的盐类(硫酸盐、氯化物、硝酸盐和磷酸盐)皆易溶于水；钚与氟离子结合而成的盐类则完全不溶解。

四价钚的盐类可以水解。然而，在氢离子浓度接近或高于 0.1M 的水溶液中，钚<sup>4+</sup>是以钚<sup>4+</sup>离子状态或以它的任何一种络合物的形式而存在；以何种形式存在需视当时存在的阴离子的性质而定。应该指出，在介质中存在浓度很大的硝酸根离子和氟离子时钚<sup>4+</sup>才与它们结合成络合物，而它与硫酸根特别容易结合成络合物(P. Конник, 1955)。

鈣<sup>4+</sup>与許多有机物质也能形成絡合物。

鈣与ЭДТУ的化合物是很稳定的絡合物。这种絡合物在弱酸性的pH至弱硷性的pH范围内都是稳定的。ЭДТУ与鈣的絡合物的稳定性常数是 $10^{24}$ 。因此，ЭДТУ与鈣的絡合物比前者与硷土族元素結合的絡合物稳定一千四百万倍，而比ЭДТУ与鈾的絡合物稳定一百万倍。

在广闊范围的pH值中(自1至11)，鈣<sup>4+</sup>均可与柠檬酸和酒石酸形成絡合物。

鈣<sup>4+</sup>的化学与鈾<sup>4+</sup>以及鈾<sup>4+</sup>的化学很类似。鈣<sup>4+</sup>在結晶中离子半徑比鈾<sup>4+</sup>的半徑稍小。

四价鈣的氢氧化物不具有兩性的性質而且非常不容易溶解。它大致是在 $10^{-8}$ M的鈣<sup>4+</sup>溶液中并且氢离子濃度为0.1M时形成的(Р. Конник, 1955)。

## 硷土族、稀土族和重金屬元素的放射性同位素

### 化学性質与它們在体内行徑之間的关系

硷土族元素(鈣、鎂、鋇)和鐳的放射性同位素进入动物体内时即参与无机盐的代謝并很快地集中于骨組織的无机质部分。正如最新的研究所証明的那样，硷土族元素的放射性同位素可渗透到骨組織磷灰石型結晶的晶体结构中。鈣的示踪同位素参与骨結晶的构成，这种情况是十分自然的。

但是，鎂、鋇和鐳的放射性同位素是否也能从外面进入这种結晶中則尚待論証，因为，鎂、鋇和鈣之間除了全部化学上的近似点之外还存在着差別：硷和某些盐类的溶解度不一样。

然而，由В. Г. Хлопин所提出的并进行了实验性檢驗的放射性元素类质同晶共沉淀原理(принцип изоморфного

соосаждения) 很能解释这个现象。

这个原理的实质是：当离子具有相同的配位数及近似的半径时，不同的离子可在同一个结晶格中形成结晶。镉、钷和镭的离子是符合于这个条件的——它们有同样的配位数而且离子的半径亦近似(表4)。

表4 镉土族元素和镭的离子半径

元 素	离 子 半 径 值
钙	1.04
镉	1.20
钷	1.38
镭	1.44

稀土族元素(钷和镭)和重元素(钋)的放射性同位素进入体内后，长久地滞积于体内。这里，同位素在器官和组织中的蓄积与分布过程以及它们缓慢地自机体内排出的过程在很多方面均取决于上述稀土族和重元素盐类水解反应的进程和性质。前面已经提到过，水解反应的结果产生了不溶性胶态氢氧化物，它们被组织吸附并由此而滞留在体内。

### 镉土族(镉)、稀土族(钷及其它)和重元素(钋、钷)的放射性同位素之蓄积

#### 和自体内排出过程的机制

#### 放射性同位素行径的微观化学特性

可称量性及带有载体的少量放射性元素的化学行径并未超过一般的宏观化学规律的范围。但是微量的放射性元素的



化学行徑和物理-化学特性則具有一系列与其“不可称量性”有关的特点。表5所示的数字給“不可称量性”提供了一点概念。

表5 元素每單位放射性的物質数量

放射性元素	半衰期	1微居里的物質数量		
		克数	克原子数	原子数
鐳 <sup>226</sup>	1.59·10 <sup>8</sup> 年	1.0·10 <sup>-6</sup>	4.42·10 <sup>-9</sup>	2.7·10 <sup>15</sup>
釷 <sup>210</sup>	140天	2.4·10 <sup>-10</sup>	1.10·10 <sup>-12</sup>	6.9·10 <sup>11</sup>
錒 <sup>210</sup> (鐳E)	5天	8.6·10 <sup>-12</sup>	4.10·10 <sup>-12</sup>	2.5·10 <sup>10</sup>
鉛 <sup>212</sup> (釷B)	10.6小时	7.6·10 <sup>-13</sup>	3.60·10 <sup>-15</sup>	2.1·10 <sup>9</sup>
錒 <sup>56</sup>	156分	1.9·10 <sup>-13</sup>	3.40·10 <sup>-15</sup>	2.0·10 <sup>9</sup>
鐳 <sup>89</sup>	54天	3.7·10 <sup>-13</sup>	4.20·10 <sup>-15</sup>	2.6·10 <sup>9</sup>

微濃度放射性元素行徑的第一个特点是：它們的“不可称量性”数量常常仍然在难溶性化合物的溶解度极限以內。

在化学上，溶解度的极限系凭溶解度乘积(IP)这个概念来划定的，后者給存在于溶液中并处于解离状态下的离子濃

表6 某些鹽类和氫氧化物的溶解度乘积值

化合物的化学符号	溫度	溶解度乘积值	化合物的化学符号	溫度	溶解度乘积值
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25°C	1.7·10 <sup>-3</sup>	BaCO <sub>3</sub>	25°C	8.0·10 <sup>-9</sup>
CaCO <sub>3</sub>	25°C	4.8·10 <sup>-9</sup>	BaSO <sub>4</sub>	25°C	1.1·10 <sup>-10</sup>
CaSO <sub>4</sub>	25°C	6.1·10 <sup>-5</sup>	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20°C	2.3·10 <sup>-10</sup>
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25°C	2.6·10 <sup>-9</sup>	La(OH) <sub>3</sub>	25°C	1.0·10 <sup>-20</sup>
CaF <sub>2</sub>	25°C	4.0·10 <sup>-11</sup>	Bi(OH) <sub>3</sub>	20°C	4.3·10 <sup>-31</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	25°C	3.1·10 <sup>-5</sup>	PoO(OH) <sub>2</sub>	20°C	4.3·10 <sup>-31</sup>
SrCO <sub>3</sub>	25°C	1.0·10 <sup>-9</sup>	Th(OH) <sub>4</sub>	25°C	1.0·10 <sup>-50</sup>
SrSO <sub>4</sub>	25°C	2.8·10 <sup>-7</sup>			
SrF <sub>2</sub>	25°C	3.4·10 <sup>-9</sup>			
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20°C	5.6·10 <sup>-8</sup>			