

# 金属中毒

王世俊 主编

(第二版)

人民卫生出版社

79580

# 金属中毒

(第二版)

王世俊 主编

王世俊 史志澄 刘镜愉

编著

范君媿 朱寿康 王志瑜

人民卫生出版社

责任编辑 亚利

**金 属 中 毒**

**(第 二 版)**

王世俊 主编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京市崇文区天坛西里10号)

人 民 卫 生 出 版 社 印 刷 厂 印 刷

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

787×1092毫米32开本 20印张 5 插页 446千字

1977年8月第1版 1988年7月第2版第2次印刷

印数：23,401—28,500

ISBN 7-117-00564-5/R·565 定价：5.00元

〔科技新书目162—79〕

## 再 版 前 言

金属是十分重要的原材料，在生产中有着广泛的用途，随着我国工农业生产和科学技术的不断发展，金属在加速我国四个现代化中的地位显得越来越重要。为了更好地配合当前我国工农业生产的迅速发展，特别是钢铁和有色金属生产的发展，满足广大的冶金科技工作人员和医务人员对了解各种金属危害知识的需要，我们对初版的“金属中毒”一书进行了增补和修订。

本书初版于1977年，迄今已有十年。在这十年中，国内外无论在金属毒理和临床，以及环境保护方面都积累了丰富的经验，并发表了不少文献资料。此次再版过程中，我们尽量加以收集并在各章节中概括地进行了介绍。

由于修订时间仓促，在内容和文字上难免存在不少缺点和错误，热诚地希望读者提出宝贵的意见。

编者 1987

# 目 录

|                |     |
|----------------|-----|
| 总论             | 1   |
| 第一章 金属         | 1   |
| 第二章 人体内的金属     | 7   |
| 第三章 金属的接触和生物转运 | 13  |
| 第四章 金属的毒性      | 23  |
| 第五章 金属中毒的临床表现  | 30  |
| 第六章 金属中毒的治疗    | 44  |
| 第七章 金属中毒的预防    | 55  |
| 各论             | 64  |
| 第一章 铅 四乙基铅     | 64  |
| 第二章 汞 有机汞      | 115 |
| 第三章 砷 砷化氢(肿)   | 151 |
| 第四章 锰          | 176 |
| 第五章 镉          | 198 |
| 第六章 镍 羰基金属     | 236 |
| 第七章 钴          | 261 |
| 第八章 锡 有机锡      | 271 |
| 第九章 铋          | 287 |
| 第十章 铜          | 302 |
| 第十一章 锌         | 312 |
| 第十二章 铬         | 321 |
| 第十三章 铁         | 331 |
| 第十四章 铈         | 344 |
| 第十五章 钽         | 352 |
| 第十六章 铈         | 362 |

|       |         |     |
|-------|---------|-----|
| 第十七章  | 铝       | 367 |
| 第十八章  | 镁       | 376 |
| 第十九章  | 铍       | 385 |
| 第二十章  | 锂       | 404 |
| 第二十一章 | 钪       | 412 |
| 第二十二章 | 铈       | 417 |
| 第二十三章 | 钇       | 422 |
| 第二十四章 | 钛       | 437 |
| 第二十五章 | 锆       | 442 |
| 第二十六章 | 铌       | 449 |
| 第二十七章 | 钼       | 455 |
| 第二十八章 | 钽       | 463 |
| 第二十九章 | 铌       | 467 |
| 第三十章  | 铈       | 472 |
| 第三十一章 | 镧       | 475 |
| 第三十二章 | 铈       | 481 |
| 第三十三章 | 铈       | 486 |
| 第三十四章 | 锆       | 494 |
| 第三十五章 | 磷 磷化氢   | 500 |
| 第三十六章 | 硒 硒化氢   | 509 |
| 第三十七章 | 碲       | 524 |
| 第三十八章 | 硼 硼氢化合物 | 529 |
| 第三十九章 | 铈       | 539 |
| 第四十章  | 金       | 542 |
| 第四十一章 | 银       | 547 |
| 第四十二章 | 铂       | 553 |
| 第四十三章 | 钨       | 562 |
| 第四十四章 | 铈       | 564 |
| 第四十五章 | 铈       | 567 |
| 第四十六章 | 铈       | 572 |

|       |                   |     |
|-------|-------------------|-----|
| 第四十七章 | 钇                 | 574 |
| 第四十八章 | 镧系元素 镧            | 577 |
| 第四十九章 | 铈                 | 587 |
| 第五十章  | 铈                 | 592 |
| 第五十一章 | 铈                 | 595 |
| 第五十二章 | 铈                 | 598 |
| 第五十三章 | 铈                 | 602 |
| 第五十四章 | 铈                 | 612 |
| 附表 1  | 人体摄取的微量元素(mg/日)   | 618 |
| 附表 2  | 生物体中的必需元素         | 619 |
| 附表 3  | 标准人的化学组成(体重 70kg) | 620 |
| 附表 4  | 有关微量元素的人体生理学数据    | 621 |
| 附表 5  | 金属急性毒性的分类         | 622 |
| 附表 6  | 人体某些金属的化验正常值      | 622 |
| 附表 7  | 汞中毒的诊断标准及处理原则     | 627 |
| 附表 8  | 元素周期表             |     |

# 总 论

## 第一章 金 属

### 金 属

化学元素的性质取决于它的原子结构，特别是原子外层电子的数目和排列。金属原子外层电子数少，容易放出电子而成为带正电荷的阳离子。

自然界存在的元素中约有 75% 是金属，地壳中含量最多的金属是铝，其次是铁、钙、钠、钾、镁。

金属有一些共性，如有光泽，有较高的导电和传热性能。除汞外，其它金属在室温下都是固态。许多金属具有较高的熔点和硬度。金属的颜色除金呈黄色，铜呈红色外，其余大多在蓝灰色到银白色之间。金属中比重最小的是锂，为 0.53，最大的是锇，为 22.48，大部分则在 10 以下。各种金属也具有各自的特色，它们的物理性能和化学性质都有一定差别。化学活性大的金属，如钾、铷、铯等，遇空气立即燃烧，而活性小的金属，如金、银、铂等，则可呈单质状态存在于自然界。

金属通常可分为两大类：黑色金属和有色金属。铁、铬、锰三种属黑色金属，其余六十四种属有色金属。

有色金属又可分为有色重金属、轻金属、贵金属及稀有金属四类：

有色重金属指铜、锌、铅、锡、镍、钴、铋、汞、镉、

铋，比重都在4.5以上。

轻金属主要是铝、镁、碱金属和碱土金属钠、钾、钙、钡、锶等，比重大都在4.5以下。

贵金属是指金、银、铂、钌、铑、钯、钨、钽。

稀有金属是指天然资源少，地壳丰度小，或者地壳丰度虽大，但赋存状态分散，不容易经济地提取的金属，或者性质相近不容易互相分离成单质的金属。稀有金属可分为五类：

1. 稀有轻金属 包括锂、铷、铯、铍。比重较小，化学活性强。

2. 稀有难熔金属 包括钛、锆、钨、钼、铌、钽、钽、钼、钨。熔点较高，与碳、氮、硅、硼生成的化合物熔点也较高。

3. 稀有分散金属 包括镓、铟、铊、锗、铟、铊、铟、铊。大部分赋存于其它元素的矿物中。

4. 稀土金属 包括钪、钇及镧系元素。它们的化学性质非常相似，在矿物中互相伴生。

5. 放射性金属 包括天然存在的钍、镭、钋和锕系金属中的锕、钍、镤、铀，以及人工制造的镅、钷、锔系其它元素和104至107号元素。

## 金属化合物

金属元素与其它元素形成的化合物具有各种不同的性质。金属元素除贵金属外，都能与氧化合生成稳定的金属氧化物。同一金属由于价数不同，可形成几种不同的氧化物。硫化氢能与所有重金属生成有特殊颜色的硫化物。根据硫化物的颜色和溶解度不同，可作化学鉴别分析。很多常用金属的重要矿物都是硫化物。

氯几乎能与所有的金属化合，生成盐。在稀有金属冶炼

中常常利用氯化物的一些特性进行提纯和制取金属。

金属与硫酸作用生成硫酸盐。绝大多数的硫酸盐呈白色，其溶液是无色的，仅有某些重金属硫酸盐有特殊颜色。大多数硫酸盐易溶于水，只有硫酸钙、硫酸铅、硫酸钡等不溶于水。

金属与硝酸作用生成硝酸盐。所有硝酸盐都易溶于水。重金属硝酸盐加热时，分解成金属氧化物、氧和二氧化氮。

某些金属与一氧化碳结合生成羰基金属，如羰基镍  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、羰基钴  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、羰基铁  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。这些羰基金属的特性是容易挥发，这种特性应用于羰基镍法提取纯镍。

有些金属可以形成有机化合物。有机金属化合物具有特殊的化学特性，因而有特殊的用途，但也有特殊的毒性，尤其是有机铅、有机汞、有机锡化合物的毒性很大。

## 用 途

金属是国民经济、人民生活及国防工业、科学技术发展必不可少的基础材料和重要的战略物资。农业现代化、工业现代化、国防和科学技术现代化都离不开金属。例如钢铁在机械制造、铁路、船舶、桥梁、武器、房屋建筑等方面的应用，有色金属在飞机、导弹、火箭、卫星、核潜艇、原子能、电视、通讯、雷达、电子计算机等方面的应用，都是无法用其它材料代替的。

金属的产量和消耗量很大。1981年全世界钢产量达到7亿吨；有色金属的产量虽然少得多，但产值很高，铝、铜、锌、铅、镍、锡、金、银八种有色金属的产量总和为钢的5.4%，而产值则达到钢产值的50%以上。有色金属中如

镍、铜、硅、钒、钛、铌等又都是制造合金钢的主要成分。黑色金属和有色金属相辅相成，共同构成了现代的金属材料体系。

金属化合物由于它们的理化特性而有不同的用途。例如：钡、锌、镉、铅、钴、铬、钛、铁等的化合物具有特殊的颜色而用作颜料，五氧化二钒、二氧化锰、氧化镍、三氧化铬、氯化汞等可用作化学工业的催化剂。氯化汞、高锰酸钾用作消毒剂。重铬酸盐是重要的化工原料之一，用于鞣革、印染、照相制版、制造各种催化剂、铬黄。

有机汞化合物、有机锡化合物可用作农药。二丁基二月桂酸锡、三乙基铝、三丁基铝用于塑料工业。四乙基铅用作汽油抗爆剂。

## 金 属 矿

金属元素在地壳中最初是分散分布的，经过沉积作用、岩浆活动、区域变质等地质变动，使这些分散的元素富集起来，形成矿床。例如沉积作用可形成分布广泛的铝土矿或锰矿层；除少数金属元素如铂族、镍、钴等，可在岩浆体内聚集成矿外，主要是携带矿质的气体和热液贯入其它岩层中，可形成多种重要的金属矿床，如高温热液可形成钨矿，低温热液可形成汞矿等；在区域变质的范围内也已找到多处规模不等的铁矿床。已形成的矿床或矿体暴露于地表，经过风化作用，矿体逐渐破碎，可堆积在山坡、洼地，或经水流搬运，常常在河溪的冲积层中可以次生富集起砂金矿、砂锡矿等。

现在已知金属矿物多达几千种，含某一金属元素的矿物常有很多种，其中有些是主要的矿物，它的品位高，利用价值也大。如铅矿最主要的矿物是方铅矿（ $\text{PbS}$ ），锡矿最主要

的矿物是锡石 ( $\text{SnO}_2$ )。

除少数金属矿物以自然状态存在 (例如自然金), 或者由一种矿物所形成的单一矿床外, 更普遍的情况是多种矿物共生在一起, 形成复杂的矿物组合。特别是有色金属, 复合矿很多, 而且品位都较低, 给提炼带来很多困难。其中稀散金属赋存更是非常分散, 往往仅以微量伴生于其它矿物中, 需要在提取其它金属的过程中经过多次富集后才能加以回收。

我国金属资源丰富, 品种齐全, 钨、锑、稀土等七种金属的储量居世界第一位; 铅、镍、汞、铟、铌等的储量也位于世界前列。

## 冶金工业

人类在新石器时代晚期 (约公元前七千年) 已开始利用天然金属。到公元前 3800 年出现了人工冶炼的铜器; 公元前 2800 年已有含锡青铜器。我国发现的最早青铜器是甘肃东乡马家窑文化的青铜刀, 时代约为公元前 2750 年。人类使用铁至少是在公元前三千多年前, 但进入铁器时代则大约在公元前一千年。我国迄今发现的最早铁器是春秋中期的。

我国是发展生铁冶炼最早的国家。从春秋晚期起, 生铁已得到日益广泛的应用。此后利用生铁经退火制造韧性铸铁以及用生铁为原料制钢技术的发明, 是冶金史上的两件大事, 标志着生产力的重大进步。这种发明对战国和秦汉农业、水利、经济、军事的发展起了重大作用, 是促进中华民族的统一和发展的重要因素之一。

中国古代除了能冶炼铜、铁、金、银、锡、铅、汞以外, 还发明了铜镍 (白铜) 的冶炼技术、锌的冶炼和水法炼铜技

术。欧洲则较早地掌握了从矿物中提取砷、锑、铋的方法。

随着近代科学技术和工业的发展，新的提取方法不断出现，到上世纪末，绝大多数有用的金属元素都已从矿石中分离出来，并相继投入了生产。

从矿石中提炼金属的工艺一般可分作以下几个步骤：

1. 选矿 利用不同矿物在物理、化学性质方面的差别，采用浮选、重选、磁选等方法，使有用的金属矿物富集成精矿。

2. 冶炼 利用各种化学和物理方法，将精矿提炼成金属，通常可分为火法冶金、湿法冶金和电冶金三种。火法冶金的处理能力大，能够利用矿中硫的燃烧热，可以经济地回收贵金属和稀有金属；湿法冶金适用于处理多金属矿、低品位矿和难选矿；电冶金适用于铝、镁、钠等活性较大的金属的生产。

3. 提纯 将金属中所含有的杂质分离除去，以得到高纯金属。通常采用的方法有：蒸馏法、升华法、溶剂萃取法、离子交换法、区域熔炼法等等。

## 金属生产中的危害

冶金工业不但接触所提炼的金属，而且还要接触矿石中伴生的金属，矿石中含有的硫、氟化物以及可能存在的放射性物质。开采矿山和粉碎矿石还接触二氧化硅粉尘。在冶炼过程中重要的职业危害还有高温、一氧化碳、酸雾等。

化学工业生产和使用大量金属化合物，油漆颜料工业、橡胶工业、塑料工业、医药工业、农药工业等都接触金属化合物。此外，皮革工业、纺织工业、玻璃工业、陶瓷工业、木材工业、电子工业、国防工业等部门都使用金属化合物。

在广泛的工业部门中，在生产过程中都需要不断改善劳动条件，预防职业中毒。

## 第二章 人体内的金属

人体内有种类繁多的金属，在人生活的环境如土壤、大气、海洋中也存在不少金属，两者有一定的关系。金属在体内，有的有重要的生理功能，是必需元素；有的有毒性作用，可损害人的健康。

### 生物体内金属的起源

地球约在 50 亿年前形成，是由外层空间某些巨大的行星爆炸所产生的气体和尘埃凝结而成的。较重的元素被压到行星熔融的核心， $H_2O$ 、 $H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $CH_4$  以及  $CO_2$  组成还原大气层。在以后 10 亿年中在强紫外线、核变能量的作用下，生成了简单的有机物，如氨基酸、核苷酸和糖类等，以后生成生物高聚物，最后生成第一个原始细胞。原始细胞需要再经过 35 亿年，才进化成为生命体。这漫长的进化过程是由原始的、低效率的历程到复杂的、高效率的发展过程。此反应全都在海洋或海滩上进行。当单体缩聚为高聚物时必须脱水，除非有催化剂存在，不可能在海洋里脱水。镁能催化缩合反应，而且它在原始的海洋中浓度较高。人体内很多体液的离子组成与海水的离子组成相似。在水圈中，金属离子的丰度起了主要作用。从简单分子被冲洗到海滩晶体上，这些分子在地壳粘土表面进行聚合，例如经过甘氨酸聚合物形成原始蛋白质，这种生命的演进与金属的催化作用，即金属酶的作用有关。蛋白质和核酸分子有很容易摄取金属

的结构。蛋白质含有各种各样的金属离子，其中有些离子起结构作用或维持渗透压作用，有些离子是催化剂。总之，人体内金属离子的含量，是进化发展的一种标志。

## 人体内的必需元素

人体是由很多元素组成的。这些元素在体内的含量与自然环境如土壤、水、食物、空气中元素的丰度有密切关系。人体内元素的分类，如以其含量分类，可分为宏量元素和微量元素两类。占人体总量  $1/10000$  以上者，如碳、氢、氧、氮、钙、磷、镁、钠、钾、氯、硫称为宏量元素，共占人体总重量的 99.95%。占人体总重量  $1/10000$  以下者，如铁、铜、锌、钴、锰、铬、硒、碘、镍、氟、钼、钒、硅等 41 种称微量元素，共占人体总重量的 0.05%。

有人将组织内含量很少，以  $\mu\text{g/g}$  或  $\mu\text{g/l}$  计的元素称微量元素。

体内元素按其生物学作用，可分为必需元素和非必需元素。必需元素中，有构成有机物的主要元素如氢、碳、氮、氧、磷、硫和含量比较多的氯、钾、钠、镁、钙、铁等 12 种元素，称为常量元素。硼、氟、硅、钒、铬、钼、钴、镍、铜、锌、砷、硒、钨、锡、碘 15 种元素，称必需微量元素。

多数必需元素在周期表中的前部。最后一个必需元素碘序数 53。除去第 5 周期另两个必需元素锡和钼，最后一个 是 硒，序数 34。

在必需元素中，金属占绝大多数。其中，钠、钾、镁、钙的浓度比其它必需元素高，在细胞内维持一定的离子浓度。钠离子和钾离子有中和蛋白质中羧基和核酸中磷酸基等

的负电荷的作用。镁离子和钙离子在脂蛋白中桥联邻近的羧基，可强化细胞膜。这些元素都能帮助维持膜的势位差和参与神经传递。钠、钾、镁、钙以外的必需元素，除锡以外都是过渡元素。这些元素与体内蛋白质、核酸或 ATP、NAD 这些所谓多磷酸化合物形成络合物。含金属的蛋白质称金属蛋白。

金属蛋白是酶时，称金属酶；有金属离子存在才使酶具有活性时，这种酶称金属激活酶；两者的区别在于金属离子与蛋白质结合的强度。金属激活酶要求离子化强的  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ ，因而金属离子比较容易脱离。含金属的酶，金属离子是酶的活性中心。因而，必需金属具有高度生物学活性和催化生化反应的能力。

同一族的元素，原子量重的元素能置换轻的元素。如镉能置换锌，砷能置换磷，铈能置换钙，铈能置换钴。这种性质可干扰各元素及其组成物质，特别是酶的作用，而引起疾病。

人体的必需元素对维持生化功能正常是很重要的，是人的正常营养成分。几种常见的必需元素的功能简述如下：

1. 钠 是细胞外的主要阳离子，对贮水过程具有重要性；可促进核摄取氨基酸和维持渗透压，涉及细胞内电化学和核内蛋白质合成。
2. 钾 是细胞内主要阳离子，涉及离子平衡和维持通过细胞膜的化学电位；可促进蛋白质合成。
3. 镁 对离子的平衡很重要；是酶的辅因子。
4. 钙 可建立骨骼结构；是凝血和神经肌肉功能所必需的物质；可控制细胞和细胞周围的阳离子平衡；是酶的辅因子。

5. 锰 是酶的辅因子，可促进维生素合成，影响钙代谢。

6. 铁 是细胞色素、过氧化氢酶、血红蛋白、肌红蛋白的组分，也是维生素B合成的必需成分。

7. 钴 是维生素  $B_{12}$  的组分，可促进含铁吡咯合成，是酶的激活剂。

8. 镍 是胰岛素合成所必需的元素，是酶的激活剂、抗贫血因子。

9. 铜 是合成血红蛋白和含铁酶所必需元素，是酶的组分。

10. 锌 是酶的辅因子、有丝分裂加速剂，为合成色氨酸和羧化酶所必需。

11. 钼 是酶的辅因子，为氮循环中所必需。

由此可见，有些金属是某些体细胞、器官或酶系统的不可缺少的成分。但很多酶依靠另一些物质如辅酶或辅基的存在，才能发挥作用。辅基是小的非肽分子，往往含有金属离子。在此系统中，金属对保持正常生化功能是绝对必要的。

必需元素既然对健康如此重要，在日常生活中作为营养成分，需要适当的量。入量不足可引起缺乏症，入量过多可引起中毒，见表2-1。

表2-1 必需微量金属缺乏和过多对人的影响

| 金属 | 每日需要量<br>mg | 缺乏                  | 过多                         |
|----|-------------|---------------------|----------------------------|
| 钠  | 5000~10000  | 无力、肌肉痉挛、<br>淡漠、血压下降 | 淡漠或烦躁、抽<br>搐、昏迷            |
| 钾  | 3000~4000   | 无力、软瘫、心律<br>不齐，u波出现 | 软瘫、心律不<br>齐、心电图ST-T<br>波改变 |