

## 前面的话

生命科学是当代极为活跃的一门科学，生命体内各种微量元素作用的揭示又给它增添新的活力。现在我们已经清楚地认识到，这些微量元素在生命体中的含量虽然稀微，但却是大多数生命过程的操纵者。因此科学家常亲昵地称它们为“生命的钥匙”。

70年代以后人们对微量元素的研究，在很多领域中都获得突破性的进展，终于产生一门崭新的边缘学科生物无机化学。这门学科可以说是无机化学、生物学、医学、营养学、环境科学等多种学科相互渗透，相互融合的产物，它的出现标志着人类对微量元素的研究进入一个新阶段。

现在，有关微量元素的知识已经走出科学家的小圈子，成为每个人都应该了解的内容。本书为了适应这种需要，把生物无机化学的某些基本原理、观点、思路、方法等介绍给年轻的读者们，以期引起大家的兴趣和关注。

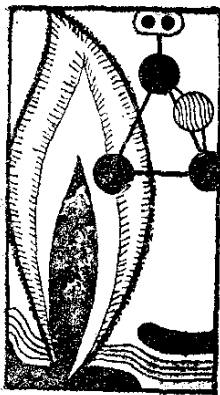
正如一些学者所言，建立起生物无机化学是一项十分困难的工作。因为它的研究者们必须通晓很多门学科的知识

识，尤其要懂得无机化学和生物学的规律。迄今为止，现实的情况并不够理想，无机化学和生物学这两门学科间的相互沟通还远不能令人满意。所以为了推动这些学科间的通力合作，还要依靠很多人的努力。也许，这一重任将历史地落在你们的肩上。今天我们献给读者的这本书，如果能引起一些人对这门新学科的兴趣，并对普及微量元素的基本知识有所裨益，那就足以使作者深感欣慰了。

本书写作过程中，得到著名化学家申泮文教授的热情指导和帮助，在此仅表示深切的谢意。由于作者水平和条件所限，谬误之处在所难免，希望广大读者批评指正。

# 目 录

第一章 生命元素.....	1
1. 生命体的元素组成 .....	1
2. 生命体中的微量元素 .....	6
3. 必需的、非必需的及有毒的 微量元素 .....	11
4. 必需微量元素和元素周期 表 .....	16
第二章 微量元素对生命的作用 .....	23
1. 神奇的微量元素 .....	23
2. 酶、维生素和微量元素 .....	28
3. 激素和微量元素 .....	34
4. 核酸和微量元素 .....	39
5. 微量元素的其他功能 .....	42
6. 适量、缺乏和中毒 .....	43
7. 微量元素间的取代、协同和 拮抗作用 .....	46



第三章 必需微量元素 .....	50
1. 铁 (Fe) .....	50
2. 锌 (Zn) .....	64
3. 铜 (Cu) .....	71
4. 锰 (Mn) .....	78
5. 钼 (Mo) .....	82
6. 钴 (Co) .....	89
7. 硼 (B) .....	94
8. 硒 (Se) .....	97
9. 其他必需微量元素 .....	101
第四章 有毒元素 .....	108
1. 有毒元素对环境的污染及 毒作用 .....	108
2. 铅 (Pb) .....	118
3. 汞 (Hg) .....	123
4. 镉 (Cd) .....	127

第五章	水土、微量元素和健康…	131
1.	微量元素的地球循环 ……	132
2.	水土—植物—动物—人……	136
3.	形形色色的地方病 ……	144
第六章	过去、现在和将来 ……	159
1.	漫长的认识之路 ……	159
2.	蓬勃兴起的生物无机 化学 ……	170
3.	令人神往的前景 ……	179
附录	……	184
附表 1	诊断成年人微量元素缺乏 的辅助生化标准……	184
附表 2	微量元素的补充来源……	184
附表 3	某些食品的微量元素 含量 (ppm)……	185
附表 4	生熟食品中微量元素含量	

变化情况 (ppm)..... 186

附表 5 国外生活饮用水微量元素  
含量标准(毫克/升).....187

# 第一章 生命元素

## 1. 生命体的元素组成

大约 32 亿年以前,微生物就悄悄地出现在地球上了。那时,整个地球还是它们独霸的一统天下。随着生物的进化,它们有了越来越多的“亲属”,即各种各样的植物和动物。最后,约在 50 万年前出现了人类。根据最新的资料报道,我们已知的动物种类有 210 万种,植物 30 多万种,那些肉眼看不见的微生物至少也有几万种,它们在地球上组成了一个姿态万千、扑朔迷离的生命大千世界。

生命体究竟是由什么组成的呢?这是个古老而又神秘的谜,引起过人们强烈的兴趣。形形色色的生物在地球上不断出生,顽强地生长,又绵绵地繁衍各自的后代。它们能活动,同时不停地跟外界环境发生物质和能量的交换。尤其是万灵之首的人类,他们能思考,他们能创造,用自己的智慧使我们的大地增添绚丽多姿的景象。这样看来,生物似乎跟那些死气沉沉的石头、泥土等一切无生命的物质

迥然不同，似乎生命体是由什么特殊的神秘东西组成的。

很多很多年过去了，人类从迷离混沌的状态中挣脱出来，在同自然界长期艰苦的斗争中逐渐认识世界，也慢慢认识自己。今天，我们清清楚楚地知道，地球上所有的生物，不管是天上飞的、陆上跑的、还是水中游的；不论是最低等的生物——微生物，还是充满着智慧和创造力的最高等生物——人，都和一切无生命的物质一样，是由物质的最基本单位——化学元素组成的，只不过在生物体中这些元素组织得更复杂，更奇妙而已。从生物和无生物的组成元素这一角度出发，可以说生物普通得像泥土一样。

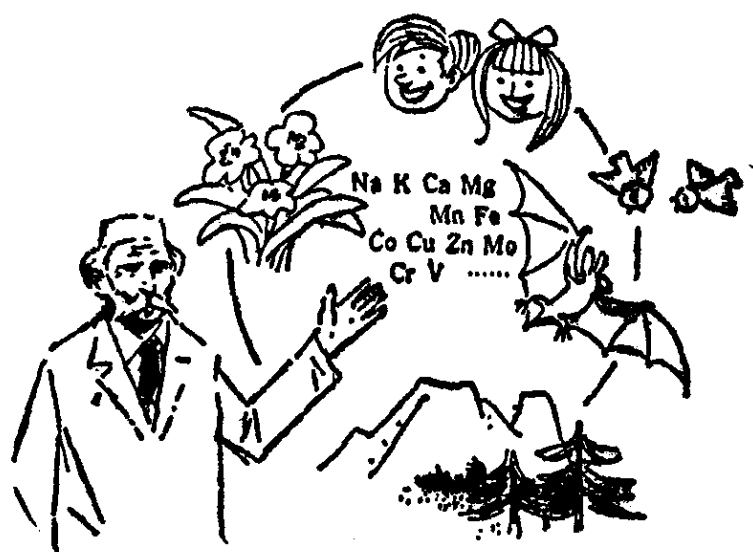


图 1 有生命物质和无生命物质都由化学元素所组成

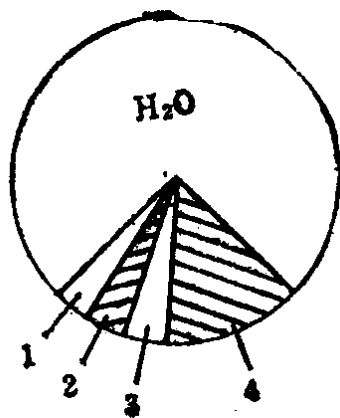
迄今为止，人类发现的化学元素达到 109 种。从化学元素周期表上看，从 1 号元素氢到 92 号元素铀都天然存在于自然界中，而其他 17 种元素(从 93 号到 109 号)是科学家们在实验室里制造的。这些重核元素极不稳定，存在时



间短暂，在自然界中很难找到它们的踪迹(只有 93 号元素镎和 94 号元素钚在自然界里有极微量的存在)。科学家们已经查明，大部分天然存在的元素都可以在生命体中找到，而生命体中除了这些元素也决找不出其他什么东西。

在生物体中，构成细胞的物质包括水、蛋白质、脂类、糖类、核酸和无机盐等，如图 2 所示。其中含量最高的物质就是水。一般植物体内含有 60~80% 的水，动物体内含 75% 以上的水。有些水生动植物含水量特别高，例如，水母体内的水竟占体重的 97%。人体内的水也占 60% 以上。细胞中的水作为一种良好的溶剂，可以让许多种物质溶于其中。借助于水溶液在生物体内的流动，营养物质被送到各细胞，同时，各细胞在新陈代谢中产生的废物被送到排泄器官或者直接排出体外。总之，一切生命活动都必须依赖于水的存在。而水是由氢元素和氧元素组成的，分子式是  $H_2O$ 。

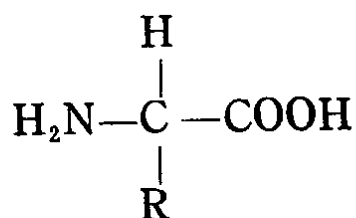
生命体内含量居第二位的物质是蛋白质，它们在细胞中占干重的 50% 以上。它们是形成毛发、筋、肌肉、皮肤和软骨等结构的主要物质基础。从功能上看，输送氧气的血红蛋白是蛋白质，所有的酶(它们是生物化学变化的催化



1. 无机盐
2. 糖类和核酸
3. 脂类
4. 蛋白质

图 2 细胞的各  
种成分比例

剂)是蛋白质,调节生理活动的许多激素是蛋白质,在遗传和繁殖中起重要作用的染色体也是蛋白质。虽然蛋白质的种类多种多样,但它们的基本组成单位都是氨基酸。组成蛋白质的主要氨基酸约有 20 种,每种氨基酸分子至少都含有一个氨基( $-\text{NH}_2$ )和一个羧基( $-\text{COOH}$ ),并且都有一个氨基和一个羧基连接在同一个碳原子上。氨基酸分子的结构通式是



不同的氨基酸分子有不同的 R 基。实际上每个蛋白质分子就是由不同种类的、成千上百的氨基酸按照一定的排列次序连接而成的长链。这样看来,细胞组成中的基本物质——蛋白质分子中都含有碳 C、氢 H、氧 O、氮 N 四种元素。此外有些蛋白质还含有少量的硫 S、磷 P、铁 Fe 等元素。

此外,生物体中主要作为能量储藏基地的脂类,是脂肪族烃(环状的或非环状的)的化合物及其衍生物,它们也是由 C、H、O 三种元素组成的,还有很多脂类物质含有 N 和 P 等元素。糖类是生物进行生命活动的能源,它的分子中氢原子和氧原子个数比是 2 : 1, 因此我们常用  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  来表示糖类分子的通式。生物体中的核酸掌管着遗传信息的贮存和复制,并且指导蛋白质的生物合成,它也是由 C、H、O、N、P 等元素组成的。

把动、植物焚烧掉,它们机体内的 C、H、O、N、S 等元素

就会因生成气态氧化物而挥发，留下一些不能燃烧的灰烬。如果你把田中的杂草一把火烧掉，就会看到这种情景。这些灰烬在化学家们的手中仍然是宝贵的材料，经过他们细致的分析，从中检测出钙 Ca、钠 Na、钾 K、镁 Mg、磷 P、硅 Si 和氯 Cl 等多种元素。它们大多是生物体中无机盐的组成部分。例如，哺乳动物血液中含有一定量的钙盐，如果钙含量过低，动物就会抽搐。可见在生命活动中，无机盐也是必不可少的。又如，无机盐对于维持细胞内的酸碱平衡，调节渗透压，维持细胞的形态和功能有重要作用，一些病人要输入生理盐水，正是这个道理。

从灰烬中还可以检测出一些含量更微的元素，例如，铁 Fe、锌 Zn、钡 Ba、铝 Al、锰 Mn 等。19 世纪 60 年代以后，由于分光分析技术的发明，检测手段有了进一步的提高。现在从生命体中发现的化学元素已经超过 60 种。随着生物组成之谜的慢慢揭开，科学家也在探讨这些元素在生命体中的作用。人们惊奇地发现，有些元素尽管含量极低微，但是同生命活动有异乎寻常的密切关系。例如，铁是人们最早了解到的必需微量元素。早在 18 世纪，人们就已经知道很多植物和动物性食品里含铁，接着又确定铁是血液的特征成分。于是科学家就有意识地比较血液病人和健康人的血液成分，并于 1832 年证实萎黄病患者血液里的含铁量比健康人低。到 1848 年，人们开始用静脉注射铁剂来治疗动物疾病，然后才正式把这种治疗方法用于人体，并在 1893 年首次成功地治愈 3 例萎黄病患者。随着研究工作的推进，

人们对微量元素的作用了解得日益深入。可以说，生物体的新陈代谢，生命活动的调节，生长发育、遗传变异、健康和疾病无不受到某些微量元素的制约和影响，而且这些功能是其其他元素无法替代的。当它们的存在适量时，生命体生气蓬勃，健康无恙；一旦不足，就会给生命体带来种种损伤，严重的甚至危及生命。这一系列的发现，推出一个新的科学分支，那就是研究生命体内的微量元素。

生命本身包蕴着无穷的奥秘，揭开微量元素的“庐山真面目”，将大大有助于人们认识其中的某些重大秘密。有人预言，对于生命体内微量元素的研究正孕育着一系列生物学及医学问题的突破。因此，不少学科，如生物学、医学、无机化学、营养学、土壤学、环境科学等都纷纷将自己的研究触须伸向这一新的领域。

## 2. 生命体中的微量元素

如果问：金和铁哪种比较贵？人们会毫不犹豫地回答，自然是金贵重得多。追溯其原因，总跟它们在自然界中的储量大有关联。金在地壳中含量稀少，仅占  $5.0 \times 10^{-7}\%$ ，而铁高达4.75%。它们的价值差异，在一定的程度上反映这两种元素在自然界分布上的差异。

地球上自然存在的90几种化学元素，在地壳中的分布上下之差可达20几个数量级( $10^1$ 是一个数量级)。但总的分布趋势是较轻的元素在地壳中含量较高，较重的元素在

地壳中含量较少。地球化学家们经过勘查和精密的计算，把地壳中各种元素的含量作了比较，结果表明含量最高的元素是氧，它几乎占地壳总重的一半左右，高达48.6%；其次是硅，它的含量是26.3%；以下依次是铝、铁、钙、钠、钾、镁和氢，这9种元素共占地壳总重的99%。这些都是较轻元素，它们的相对含量列于第8页表1中。而其余的几十种元素含量的总和不过是1%，其中许多元素含量相当稀少，例如，人们熟悉的铜、锌等元素，含量却不足万分之一，而地壳中最少的元素砹 At，含量竟只有  $4.0 \times 10^{-23}\%$ 。

为什么研究生物体内化学元素的含量和功能，还要提到元素在地球上的分布呢？这是因为复杂而繁多的生命体是在历史的长河中自然而然形成的。整个宇宙从混沌初开时起，经历了漫长的年代，才形成各种元素，形成星球。地球在浩瀚无垠的宇宙中已经存在45亿年，当它初生的时候是个炽热的星球，决不可能存在生命，经过漫长的岁月，它逐渐冷却下来。大约在38亿年以前就有水，并且出现海洋和陆地。当时大气层中已经有水蒸气、二氧化碳、硫化氢、甲烷和氨气等。这些物质在太阳能、宇宙射线和闪电的作用下逐渐形成氨基酸。（根据这一设想，我国科学家已经进行模拟实验，并成功地由上述物质合成若干种氨基酸。）这些氨基酸随着雨水降落到地面和海洋里，在海洋里或在海滩上，它们得到富集并相遇，并且很可能是在微量元素的催化下，单个的氨基酸互相结合，生成有生命的原始蛋白质。从最初的生物到今天，又有约30亿年的历史了。在这个过程中，

各种生物不断地从地球上摄取它们所需要的一切，不断进化，最终形成有高度智慧的人，所以地球就是生命的源泉。生命和地球的关系就是通过组成它们的化学元素体现的：地壳中天然存在的那些化学元素大多可在生命体内找到，而且这些元素在生命体中的含量跟它在地壳中的丰度有密切的关系。

**表 1 地壳中大量元素的含量**

元素	地壳中含量(%)
氧 O	48.60
硅 Si	26.30
铝 Al	7.73
铁 Fe	4.75
钙 Ca	3.45
钠 Na	2.74
钾 K	2.47
镁 Mg	2.00
氢 H	0.76
总计	99.0

**表 2 人体中宏量元素的含量**

元素	人体中含量(%)
氧 O	65.09
碳 C	18.00
氢 H	10.00
氮 N	3.00
钙 Ca	1.50
磷 P	1.00
硫 S	0.25
钾 K	0.20
钠 Na	0.15
氯 Cl	0.15
镁 Mg	0.05
总计	99.30

从表 2 中可以清楚地看到，人体重量的 99% 也是一些较轻元素，而且其中大多元素跟地壳中的大量元素相同，居首位的又都是氧元素。当然，生命在它诞生和进化的过程

中,通过和环境的物质交换,会有选择地多吸收些适于生命活动的元素,所以它们的组成又不完全相同。

最令人惊叹的是人体的血液组成。十几年前,英国化学家测定英国人体血液中所有元素(共 60 多种)的平均含量,并跟它们在地壳中的含量相比较。如果把人体中各元素的含量值连成一条曲线,把地壳中相应元素的含量值也连成一条曲线并放在同一图中(如图 3 所示),这时我们就会看到这两条曲线异乎寻常的相似,这大概可以说是生物源于地球上元素的最好佐证。

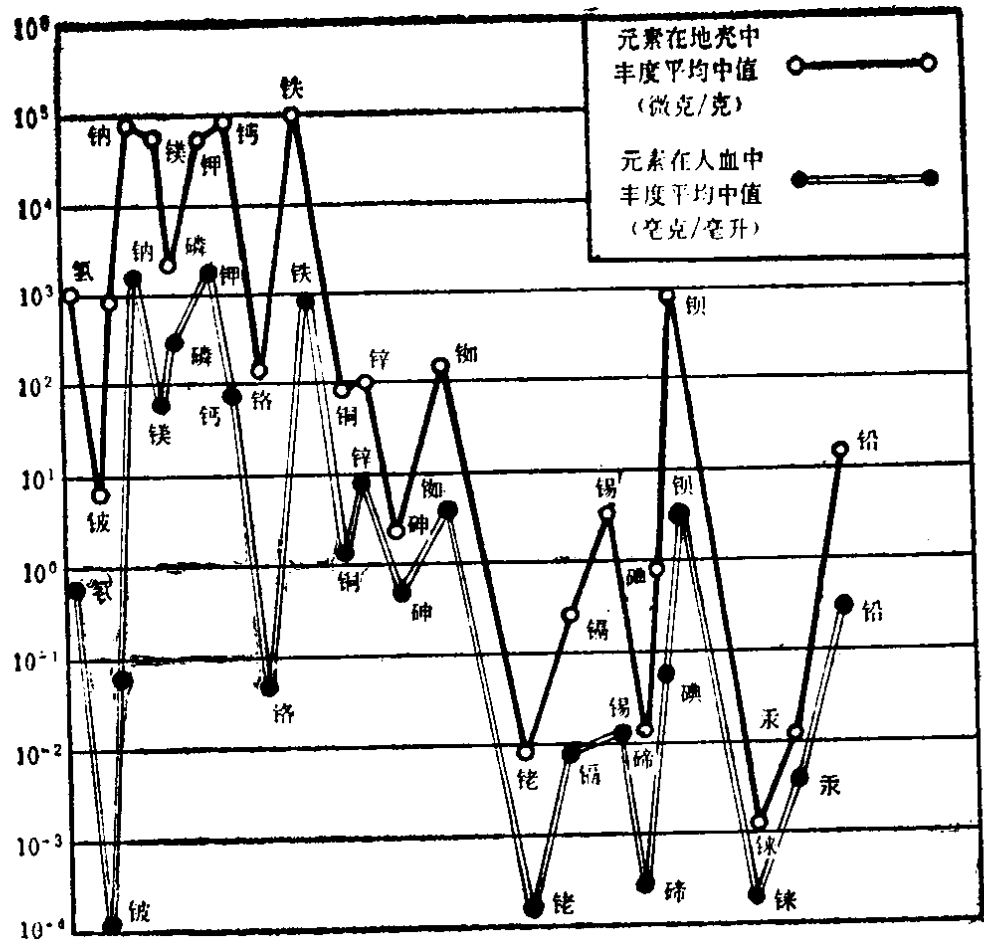


图 3 人体血液中和地壳中元素含量曲线

在第8页表2中所列的11种元素是人体中的大量元素，它们的总重超过人体重的99%。而人体中其他各元素的含量都不足万分之一，它们被统称作微量元素。人体中微量元素以铁的含量为最高，是 $5.7 \times 10^{-5}$ ；锌次之， $3.3 \times 10^{-5}$ ，其余的微量元素是百万分之几或更低。表3列举人体中部分微量元素的含量。

**表3 人体中部分微量元素的标准含量**

元素	人体中含量(%)	元素	人体中含量(%)
铁 Fe	0.0057	镧 La	$<7.0 \times 10^{-5}$
锌 Zn	0.0033	钛 Ti	$<2.1 \times 10^{-5}$
锶 Sr	$2 \times 10^{-4}$	镍 B	$<1.4 \times 10^{-5}$
铜 Cu	$1.4 \times 10^{-4}$	硼 B	$<1.4 \times 10^{-5}$
铝 Al	$1.4 \times 10^{-4}$	铬 Cr	$<8.6 \times 10^{-6}$
铅 Pb	$1.1 \times 10^{-4}$	钌 Ru	$<8.6 \times 10^{-6}$
锡 Sn	$4.3 \times 10^{-5}$	钼 Mo	$<7.0 \times 10^{-6}$
碘 I	$4.3 \times 10^{-5}$	钴 Co	$<4.3 \times 10^{-6}$
镉 Cd	$4.3 \times 10^{-5}$	铍 Be	$<3.0 \times 10^{-6}$
锰 Mn	$3.0 \times 10^{-5}$	硒 Se	$<3.0 \times 10^{-6}$
钡 Ba	$2.3 \times 10^{-5}$	锂 Li	$1.3 \times 10^{-6}$
砷 As	$<1.4 \times 10^{-4}$	钒 V	$1.4 \times 10^{-7}$

为了描述生物体中微量元素的含量，很多著作都采用



ppm这一单位。这是英文 part per million 的缩写词，它的中文意思是百万分率，即 $1\text{ppm} = 0.0001\%$ 。例如，人体中锌的正常含量是 $0.0033\%$ ，用 ppm 表示时是 33ppm。又如铜的标准含量是 1.4ppm，这意味着健康人体内平均含有 $1.4 \times 10^{-4}\%$ 的铜。一个体重是 60 公斤的人，体内铜的总量只有 0.08 克，这真是微乎其微了。

### 3. 必需的、非必需的及有毒的微量元素

一个多世纪以前，人们陆续从动植物体中发现许多微量元素。例如，从鸟类的羽毛中发现铁，从螺的血液中找到铜，从软体动物及海生动物体内分别测出锌和钒，以后，诸如此类的发现就更多了。曾经有一个时期，不少人认为生物体中的这些元素对于生命活动大概都是必需的，它们可能是从不同的角度为生物作出贡献。科学需要设想，但更需要证据。大量的研究表明，微量元素在生命体中的表现大不相同：它们中间有一些元素对维持生命活动是必不可少的，还有一些元素似乎没有表现出什么生物学功能，甚至还有一些元素即使是极微量存在，对生命也是有害的。

根据各种微量元素在生命体内的作用，科学家们大致把它们分成三类：必需的，非必需的，有毒的。什么叫必需微量元素呢？简单地说，它是指维持生物体正常生理机能不可缺少的那些元素。例如，锌元素，早在 1869 年就发现