

微量元素

〔日〕山 泉 登 著

人民卫生出版社

叙述它们的发现历史、生产和消费的实际状况、在地球上的分布及循环概要、与人类健康的关系、环境污染以及人的摄入量、代谢和体内分布等。

在各论中取了十个微量元素，其中有以引起环境污染著名的水俣病的汞和引起痛痛病的镉，汽车废气中的铅以及砷、铬和氟，还有作为农作物蓄积性污染物质的铜，以及从营养角度选择的碘、锌和钴。

除这十个微量元素外，还应有锰、钼、钒和硒等，但由于尚缺乏足够的资料故不得不舍弃。即使对这十个元素，现还仍在进行研究，并且正在作例行的环境调查，故可想而知，书中的这些内容将迟早需加以修订。

山 景 登

1977年3月

绪 言

人们谈论微量元素，尤其是重金属这类术语，是在环境污染造成了水俣病以及痛痛病之后才出现的。

在此之前，只是一些学者在他们各自的领域内对这类元素进行研究，例如地球化学、工业医学、植物生理学、动物生理学以及营养学等。在这些领域中，微量元素的研究得到了不断的发展。

然而，微量元素一旦被作为“公害”，引起人们注意之后，就不能只局限于各自的狭小范围里加以研究了，而必须扩展到社会上，与其它领域的专业人员共同讨论和研究。

此外，现在有不少人正从事微量元素的分析和管理工作，还有许多年轻人对微量元素颇感兴趣，并希望从事与环境科学有关的工作。

因此，现在所要求的并不是过去那种相互割裂的狭小领域中的高深知识，而是应将各门学科联系在一起，抓住作为各门学科公共常识的那些原理和研究方法要点。这就不管各类研究人员和实际工作人员的专业是什么，都要懂得基本知识，即共同的基础知识。

作者是从研究生物地球化学着手，后来逐渐过渡到对人类的研究，并以环境科学特论的形式来编写本书，这就比较容易做到上述要求了。

全书分为总论和各论。总论叙述在地球化学、生物地球化学、生态学、流行病学、毒理学等领域中，构成研究微量元素基础的一些概念。各论中选择了几个重要的微量元素，

目 录

绪言

总 论

§ 1	何谓微量元素.....	1
§ 2	地球化学.....	3
§ 3	元素的地球化学分类.....	5
§ 4	元素丰度 克拉克值.....	8
§ 5	地壳构成与岩石.....	12
§ 6	元素普存法则.....	14
§ 7	生物地球化学.....	16
§ 8	土壤构成.....	20
§ 9	污染 (pollution和contamination)	23
§ 10	元素循环.....	25
§ 11	精神圈 社会地球化学.....	28
§ 12	丰度比 浓缩系数.....	31
§ 13	大气圈中的微量元素.....	37
§ 14	海洋中的微量元素.....	43
§ 15	降水中的微量元素.....	51
§ 16	火山气体与温泉水.....	56
§ 17	生物圈中的微量元素.....	60
§ 18	生物中的微量元素.....	67
§ 19	植物界中的元素分布.....	73
§ 20	土壤与植物的关系.....	76

§ 21	人体中的微量元素·····	83
§ 22	生态学·····	86
§ 23	能量与物质的流动·····	88
§ 24	差别因子与观察比·····	91
§ 25	由饮食习惯引起的观察比之差异·····	93
§ 26	高纬度地区饮食习惯之特殊性·····	95
§ 27	人的饮食组成·····	98
§ 28	医学地理学、流行病学·····	107
§ 29	因果关系·····	109
§ 30	体内平衡性·····	111
§ 31	生物学半减期 (biological half-time) ·····	114
§ 32	毒性·····	117
§ 33	剂量-反应关系 (致死效应) ·····	120
§ 34	人类的剂量-反应关系·····	123
§ 35	有害微量元素·····	126
	砷 镉 铅 汞 铊 钡 铍 钴 锰 镍 铬 硒 锡 钒	

各 论

§ 36	砷 (As) ·····	131
	历史 生产·消费 地球化学 环境污染 食品 人体内的代谢和分布 中毒	
§ 37	镉 (Cd) ·····	144
	历史 生产·消费 地球化学 食品中镉浓度及人的 摄取量 人体内的代谢及其分布 环境污染 中 毒	
§ 38	钴 (Co) ·····	170
	历史 生产·消费 地球化学 家畜疾病和钴的关 系 亲钴植物 食品中钴浓度及人的摄取量 人体	

内的代谢和分布	
§ 39 铬 (Cr)	186
历史 生产·消费 地球化学 食品中铬浓度及人的摄取量 在人体内的代谢和分布 铬和营养 铬和健康障害	
§ 40 铜 (Cu)	202
历史 生产·消费 地球化学 食品中铜浓度及人的摄取量 在人体内的代谢和分布 环境污染	
§ 41 氟 (F)	214
历史 生产·消费 地球化学 饮水中的氟 生物地球化学 食品中氟浓度及人的摄取量 氟与人的健康 在人体内的代谢和分布 中毒 环境污染	
§ 42 汞 (Hg)	236
历史 生产·消费 地球化学 无机汞的甲基化 食品中汞浓度及人的摄取量 头发中的汞浓度 人体内的代谢与体内分布 中毒	
§ 43 碘 (I)	268
历史 地球化学 碘和甲状腺肿 食品中碘浓度及人的摄取量 人体内的代谢和分布	
§ 44 铅 (Pb)	283
历史 生产·消费 地球化学 食品中铅浓度及人的摄取量 体内代谢及体内分布 中毒	
§ 45 锌 (Zn)	299
历史 生产·消费 地球化学 食品中锌浓度及人的摄取量 体内代谢及分布 锌缺乏症	

总 论

§ 1 何谓微量元素

作为化学术语，一般都希望可以翻译成外国文字。微量元素这一术语，究竟是谁在何时首先提出来的并不清楚。根据微量成分、微量天平等用语来类推，这一术语无疑来自英语的micro element。

微量组分这一术语也许来自英语中的micro component (constituent)。与此反义的宏量组分 (macro component) 这一名称不大听到，而常常称之为主要组分 (major component)，与此相反的为次要组分 (minor component)，也许日语中的常量组分和少量 (微量) 组分就是分别从上述两个英文名称翻译过来的。次要元素 (minor element) 这一术语是由Underwood*提出的，似乎在植物营养学方面使用很广，但法兰西语系的学者不使用这一术语，而是用了欠缺元素 (oligo element) 这一名称，oligo 来自希腊语的 oligos (缺少的)。

与此相反，痕量元素 (trace element) 这一术语应用极广。追溯这一术语的来历，大约起源于十九世纪中叶，当时流行着这样一种学术观点，即要对植物界以及动物界中存在的一切物体进行分析，尤其是光谱分析法投入使用后，可从定性角度确证存在有“微弱”的物质，于是就以“痕量”

* E.J. Underwood, Trace Elements in Human and Animal Nutrition (1971).

(trace)这一名称被记载，而这一类元素便称之为“痕量元素”。

痕量元素起初被翻译为痕迹元素，即痕迹性元素。其含义实际上与微量元素完全相同，而且痕量元素也常被译为微量元素。这种情况在提出上述术语的国家里似乎也同样存在。Underwood曾说过下述一段话：“……‘痕量元素’这一术语由于其简单、且有历史含义，更由于使用时间悠久并为人们所习惯，故被广泛使用。”

术语的说明稍许长了一点，那末，微量元素的含义究竟是什么呢？微量元素这一术语在不同的学科中，其含义稍有差别。

研究动植物营养学的学者，经常使用“微量营养物”以及“微量营养元素”这两个术语，与微量营养物不同，微量营养素这一概念比较普通，严格讲，微量营养素包括除元素以外的一切营养物。总之，这些学者所指的微量元素是指那些对以动植物为主的生物体所必要的、不可缺少的、且是以极少量存在的元素，因此，被称之为必需元素（essential element¹）。

判断并确定哪些微量元素对生物是必需的，其条件因人而异，所以现在要明确指出哪些元素是必需元素还有困难。不过，对高等动物，铁、碘、铜、锌、锰、钴、钼、硒、铬和锡这十种元素可认为是必需的。除此之外，还有八种元素尚待考虑是否为必需元素，它们是镍、氟、溴、砷、钒、镉、钡和锶。

微量元素除了具有营养价值外，还要考虑它们具有毒性这一方面。浓度比较低时便显示出毒性的重要元素有：砷、铅、镉、汞等，这些元素对人的毒性已众所周知了。这里，

还有一个问题，即同一种微量元素，既是营养学方面所必需的，但又呈现出毒性，关于这一点，将在“毒性”和微量元素各节中详细叙述。

地球化学学科中所用的微量元素这一术语，系指构成地壳的、除主要元素以外的、量少的一切元素。哪些元素是主要元素，可从列出地壳中元素的平均浓度的表 4-1 中看出，大体上可将含量在 2% 以上的认为是主要元素，即氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾和镁这八种元素。

此外，地球化学的研究对象还包括水圈、大气圈以及生物圈，所以无法用上述分类来归纳。例如，氢和碳、以及氯和磷尽管在地壳的平均组成中浓度是低的，但在地球上空，却必须把它们视作主要组分。因此，要明确找出适用于整个地球化学领域的微量元素分类法是不可能的。

§ 2 地 球 化 学

著名的瑞典化学家 J.J. Berzelius (1779—1848)，早在 1821 年就认识到，所谓矿物学就是地壳的化学。1838 年，C.F. Schönbein (1799—1869) 第一次提出了“地球化学”这一术语，并使用“Geochemie”这个词。从这以后，化学地质学 (chemical geology) 和物理地质学 (physical geology) 也相继建立起来了。所谓地质学，本来是一门建立在自然观察和现象记录基础上的学科，然而，它的发展却显示出是物理学和化学逐渐渗透的过程。

仅以化学为例，F. W. Clarke (1847—1931) 首先为了把逐渐积累起来的关于岩石和矿物的数据 (化学分析值)，归纳成一个体系，于 1908 年出版了“地球化学数

据”一书。在本书另一节中叙述的克拉克值就是由他提出来的。

根据 V.M.Goldschmidt (1888—1947) 的见解，可以把地球化学的定义简单地归纳为是“关于支配整个地球上化学元素及其同位素的分布规律的学科”。

既然是所谓在地球上的分布，那末为了了解它，首先必不可少的就是分析手段，因此，地球化学的发展与分析技术的进步密切相关。另外一点，既然是所谓“规律”，那末其基础知识就是关系到以前以“元素”的低水平含量为对象的物质单位，即它们在岩石、矿物以及水等自然界各种物体中的分布及其规律。

近年来，特别由于人类已在月球表面留下了足迹后，地球化学的范围开始扩大到了宇宙，发展成为宇宙化学 (cosmochemistry)。图 2-1 展示了地球化学与各有关学科的关系。

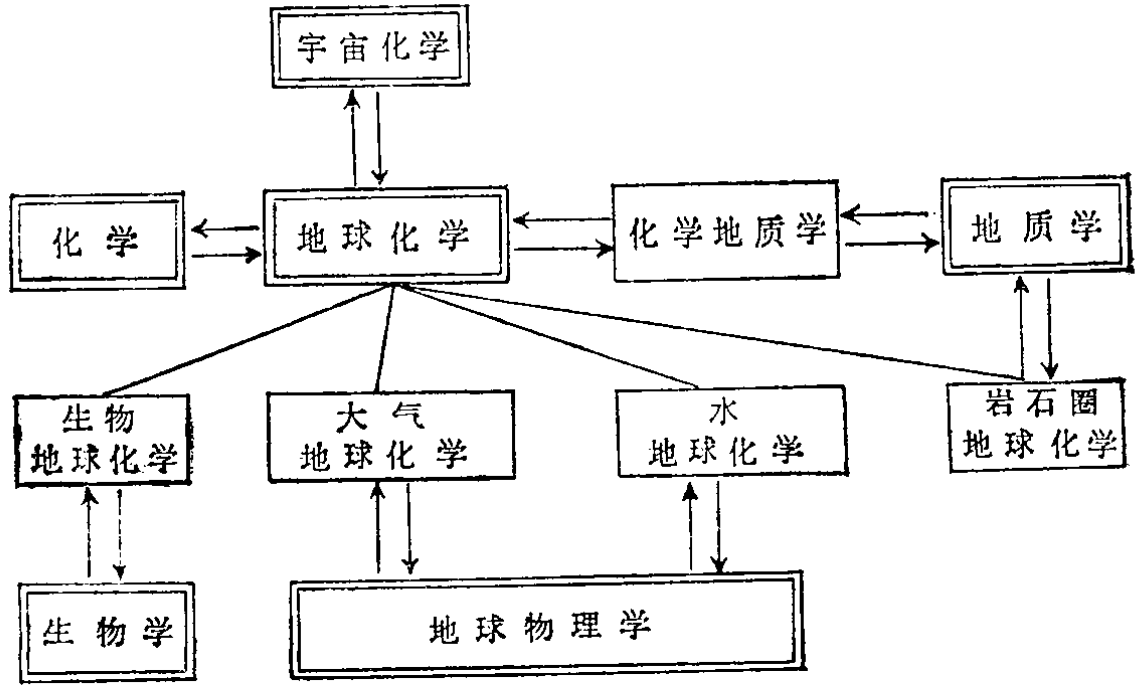


图 2-1 地球化学与各学科的关系

在研究地球上元素的分布规律时，不仅要注意它们现在正在发生的变化，而且要从过去，即从地球进化的观点去研究。Goldschmidt根据这一观点，把地球进化的历史分成以下三个阶段。

第一阶段：从气相和液相在高温下共存的炽热状态，经逐渐冷却，到出现地壳的时代。

第二阶段：在地球表面形成了巨大的水圈，使地表处于大约 100°C 以下的温度，分化出气圈、水圈和岩石圈，和它们相互之间发生复杂的物理化学作用。

第三阶段：大约在三十亿年之前，海洋中出现了生物，后来又进到了陆地。

那末，在第一阶段之前是什么状态呢？就是关于地球或太阳的起源学说的问题。这只是在Goldschmidt时代之后，由于知道了许多事实，而建立起来了多种学说。可是从环境化学观点来看，重要的是第三阶段以后的状态。倘若加上第四阶段，那就是大约三百五十万年之前出现了人类，由于学会使用火，特别是由于近代文明的发达，从而对地球上元素的循环起了很大的作用，即现代开始了。

§ 3 元素的地球化学分类

Goldschmidt认为，在地球进化过程中，各种元素均有不同的行为。例如在进化的第一阶段，各个元素按照其化学性质，在处于熔*融状态的铁以及从铁中作为固相而分离出来的硅酸盐这两相之间进行分配。对氧的亲合力不如铁的元

* 熔系指用火融，溶系指用水溶解，这两者是不同的。

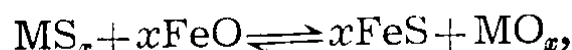
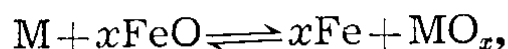
素，换言之，易被还原为金属状态的元素往铁的方向浓缩。

Goldschmidt认为在第二和第三阶段也包含上述过程，从而将元素分成下述五类，即：

亲铁元素（siderophile elements）是易与铁以及镍一起被浓缩的元素。反言之，这些元素对氧及硫的亲合力小。

亲铜元素（chalcophile elements）与作为这一类元素的代表铜一样，对硫具有强亲合力。许多过渡元素属这一类。银、锌、铅、汞、镉等，以及性质与硫相似的元素，硒、碲、砷、锑等，即所谓作为重金属污染的那些元素亦属这一类，它们存在于近地表的硫化物矿中。

亲石元素（lithophile elements）主要浓集在硅酸盐相中，在下述化学反应中，



这一类元素处于反应式右侧时是稳定的。碱族元素、碱土族元素、土族元素以及硅属这一类。这些元素是构成地壳的主要成分。

亲生物元素（biophile elements）是组成生物体的主要元素，这些元素偏于原子序数小的方向，有H、C、N、O、P等。

亲气元素（atmophile elements）主要是一些以气体形式存在于大气中的元素，即氮、氧、稀有气体元素、以及组成 H_2O 和 CO_2 等化合物的元素。

Goldschmidt把地球进化的第一阶段比喻为熔矿炉，根据假设条件，熔融物可分离成金属相（以铁为主）、硫化物相（以 FeS 为主）和硅酸盐相这三种，从而将元素分为上述分类中的前三类。第四、五类是附加上去的。如表3-1所示，

有些元素可分属几类，这时，在不是以主要形式出现的类别中加上括号。

表 3-1 元素的地球化学分类*

亲铁元素	亲铜元素	亲石元素	亲气元素	亲 生 元 素
Au	Cu Ag	Li Na K Rb	H C N	H C N O
Ge Sn (Pb)	Zn Cd Hg	Cs Fr	O I Hg	P
C P (As)	Ga In Tl	Be Mg Ca Sr	He Ne A	(Na)(Mg)(S)(Cl)
Mo (W)	(Ge)(Sn)Pb	Ba Ra	Kr Xe Rn	(K)(Ca)(Fe)
Re	As Sb Bi	(Zn) (Cd)		(B)(F)(Si)
Fe Co Ni	(Mo)	B Al Sc Y		(Mn)(Cu)(I)
Ru Rh Pd	S Se Te	La Ce Pr Nd		
Os Ir Pt	Fe(Co)(Ni)	Sm Eu Gd Tb		
	(Ru) (Pt)	Dy Ho Er Tm		
	(Pd)	Yb Lu		
		Ac Th Pa U		
		Np Pu Am Cm		
		Ga (In) (Tl)		
		C Si Ti Zr		
		Hf		
		(Ge)(Sn) (Pb)		
		V Nb Ta		
		P (As)		
		O Cr W Mn		
		(Fe)(Co)(Ni)		
		H F Cl Br		
		I		

* Rankama and Sahama, 1950.

§ 4 元素丰度 克拉克值

克拉克值 (Clarke number) 是表示构成整个地球的元素在地表附近存在的大致平均值 (百分数), 这些数值一般都已清楚知道了。可是, 这些数值是由 Clarke 和 H.S. Washington 利用当时 (1924 年) 已知的火成岩数值, 并根据某种假设而计算得出的, 后来随着数据的充实, 以及地壳概念的确立等科学的进步, 自然, 克拉克值连同其概念本身都有了变化。

为了表示某种元素在某种地理概念空间内存在的比例, 一般使用丰度 (也可称为存在度、频出度等) 这一术语, 英文原名为 abundance。例如, 在宇宙中, 用宇宙丰度 (cosmic abundance); 在太阳中, 用太阳丰度 (solar abundance); 而地壳中元素的平均含量则用地壳丰度 (crustal abundance), 称之为克拉克值, 由计算试验而得。由于存在各种因素, 例如构成地壳的各类岩石本身的存在比、如何求得各类岩石的平均值、以及分析结果的选取等, 所以, 必须把由这种方法所得的克拉克值看作为约值。

至于生物圈中的元素丰度, 亦受一些因素的影响, 例如如何确定地球上动物、植物和微生物中的元素现存量 (亦称生物量); 如何求出动物中元素的平均组成等, 所以其估算值与岩石圈 (地壳) 情况相同, 自然亦是易变的。

然而, 对于水圈, 由于地球上的水大部分在海洋中, 而海洋的化学成分 (指主要成分) 不因海洋位置而有太大变化, 所以可推测其元素丰度大概是颇为确定的。可是, 一部分微量元素的含量随位置而变化很大, 所以这些元素在水圈

表 4-1 地壳中的元素丰度*

原子序数	元 素	重 量 (ppm)	原子序数	元 素	重 量 (ppm)
1	H	(1400)	31	Ga	15
2	He	(0.003)	32	Ge	1.5
3	Li	20	33	As	1.8
4	Be	2.8	34	Se	0.05
5	B	10	35	Br	2.5
6	C	200	36	Kr	存在
7	N	20	37	Rb	90
8	O	464000	38	Sr	375
9	F	625	39	Y	33
10	Ne	(0.00007)	40	Zr	165
11	Na	23600	41	Nb	20
12	Mg	23300	42	Mo	1.5
13	Al	82300	43	Tc	不确定
14	Si	281500	44	Ru	(0.01)
15	P	1050	45	Rh	(0.005)
16	S	260	46	Pd	(0.01)
17	Cl	130	47	Ag	0.007
18	Ar	(0.04)	48	Cd	0.02
19	K	20900	49	In	0.01
20	Ca	41500	50	Sn	2
21	Sc	22	51	Sb	0.2
22	Ti	5700	52	Te	(0.01)
23	V	135	53	I	0.5
24	Cr	100	54	Xe	存在
25	Mn	950	55	Cs	3
26	Fe	56300	56	Ba	425
27	Co	25	57	La	30
28	Ni	75	58	Ce	60
29	Cu	55	59	Pr	8.2
30	Zn	70	60	Nd	28

续表

原子序数	元 素	重 量 (ppm)	原子序数	元 素	重 量 (ppm)
61	Pm	不 确 定	77	Ir	(0.001)
62	Sm	6.0	78	Pt	(0.01)
63	Eu	1.2	79	Au	0.004
64	Gd	5.4	80	Hg	0.08
65	Tb	0.9	81	Tl	0.45
66	Dy	3.0	82	Pb	12.5
67	Ho	1.2	83	Bi	0.17
68	Er	2.8	84	Po	(0.0000000003)
69	Tm	0.48	85	At	存 在
70	Yb	3.0	86	Rn	存 在
71	Lu	0.50	87	Fr	存 在
72	Hf	3	88	Ra	(0.0000013)
73	Ta	2	89	Ac	(0.0000000003)
74	W	1.5	90	Th	9.6
75	Re	(0.001)	91	Pa	(0.0000008)
76	Os	(0.001)	92	U	2.7

* 本表数据主要取自Taylor(1964)，补充数据列于括号内

中的丰度便不确定。

表4-1是示出地壳中元素丰度的一个较新例子，它是由Taylor于1964年提出的，表中列于括号内的数据是由其它学者推算出来而补充上去的。本书其它地方列出了一些丰度比值表，这是根据比较各种研究对象（植物、人类等）的平均组成与地壳组成而得出的，但是这些表中所用的地壳平均组成与表4-1中数值不同，多数用的是Goldschmidt和Ran-kama的数据。这两者相差之大小因元素而异，本书中未对此一个一个加以订正，而是按原著列出。

表4-2和表4-3分别给出了太阳系和地球整体的平均组成

之估计值。

表 4-2 太阳系中元素丰度
(以Si为100的相对值)

元 素	丰 度	元 素	丰 度
H	3160000	·Na	6.31
He	513000	Cl	5.62
·O	2800	·Al	5.25
Ne	1590	·Ca	4.90
C	1260	F	3.16
N	355	·Ni	2.82
·Si	100	·P	0.794
·Mg	79.4	·Cr	0.759
·S	70.8	·Ti	0.246
Ar	24	·K	0.209
·Fe	11.8		

带·者为从地球整体讲含量高的前15个元素(L.H.Aller, 1961)

表 4-3 地球整体的平均组成
(取15个含量高的元素)

元 素	重量(%)	元 素	重 量(%)
Fe	34.82	Na	0.56
O	29.26	Cr	0.26
Si	14.67	Mn	0.22
Mg	11.28	Co	0.17
S	3.29	P	0.15
Ni	2.43	K	0.14
Ca	1.40	Ti	0.07
Al	1.24		

Smith, 1963