

微量元素与人体健康

〔日〕山县 登 著

地 质 书 局 社

微量元素与人体健康

〔日〕 山县 登 著

乔志清 乔志源 温宁 译

孙珍芬 校

*

责任编辑：刘海阔 沈树荣

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：850×1168¹/₃₂ 印张：8¹¹/₁₆ 字数：226800

1987年5月北京第一版·1987年5月北京第一次印刷

印数：1—2840册国内定价：2.45元

统一书号：13038·新336

译 者 的 话

微量元素与人体健康的关系是一个新的课题。以往，人们只注重常量元素如碳、氢、氧、氮、硫、钠、钾、钙等的作用，而忽视了人体内含量极少的微量元素。近年来的大量研究表明，许多微量元素与人类的健康、成长、繁衍及寿命等密切相关，有时甚至危及人类生命。人体中的微量元素与所生活的地球环境（大气、水、土壤及生物）相互制约并达到相对平衡，因此，对环境与人体中微量元素之间的关系、机制进行研究和探索确有重大意义。

本书是地球的岩石圈、水圈、大气圈及生物圈（包括人类）中微量元素的地球化学分布状态、循环规律及其与人体健康关系的专著。作者综合了地球化学、化学、医学、环境科学、生物学、生理学、营养学等有关学科的理论，主要从地球化学的角度出发，以人体内元素的分布及作用为中心，汇集了丰富的数据资料论证微量元素与人体健康和环境的关系。原书出版至今，在学科的某些方面又有所进展，尽管如此，从总体和书中所提出的许多基本观点和大量数据来看，本书仍不失为一本有参考价值的著作。

中译本对原著中某些部分作了适当的删改，略去了书后的索引。

翻译过程中全浩同志给予许多帮助，特此致谢。

鉴于译者学识和外语水平所限，译本中难免存在缺点和错误，望读者不吝指正。

译 者

前 言

人们所以谈及微量元素（特别是重金属）这个名词，可能是由于水俣病和骨痛病，即环境污染形成危害而开始的吧。

在此之前，微量元素只是在某些特定的学科范围内，诸如地球化学、工业医学、植物和动物生理学、营养学等专业中，由学者们进行着研究，而且在这些学科中分别独立地发展着。

当微量元素一旦以“公害”的形式为社会所关注时，人们对于在特定范围内的研究就深感不能满足了，需要就现实社会中的问题与其它领域的学者们相互讨论和学习借鉴。

现在，有许多人每天从事微量元素的分析和管理工作，同时也有不少的青年对微量元素感兴趣并希望在环境科学中发挥作用。

总之，当前所需要的，不仅是以往狭窄学科内部的知识，而且需要与有关学科领域的横向联系，这就需要掌握有关学科的基本原理和方法要点。因此，我们不仅应该熟习各学科研究人员和有实践经验的人所开拓的学术方面的内容，而且还要掌握一般人所必须具备的基础知识。

作者原来的志趣在于生物地球化学，后来逐渐扩展到与人类相关的学科，所以要像上面所说的那样纵观有关学科，条件是比较有利的。因此作者想以环境科学专论的形式编写本书。

本书分为总论和各论两部分。总论是从地球化学、生物地球化学、生态学、流行病学、毒性学等学科出发，阐述与微量元素相关的基本概念。在各论中，就所选择的若干重要微量元素，对其发现的历史、生产和消费的实际情况、在地球中的分布与循环概况、与人体健康的关系、环境污染、人体的摄取量和代谢以及体内分布等方面作了阐述。

各论中所列举的十种微量元素，包括在环境污染等方面引起水俣病的汞、引起骨痛病的镉、汽车尾气中的铅以及砷、铬、氟，还有对作物有蓄积性污染的铜和在营养学方面有重要意义的碘、锌及钴。

除了作者列举的上述十种微量元素以外，还有锰、钼、钒、硒等，但是由于没有足够的资料不得不在本书中略去，就是上述十种元素，仍然需要不断地进行研究和做常规监测的环境调查。因而本书今后还要进一步修订。

山县 登

1977年3月

目 录

译者的话

前言

总 论

什么是微量元素·····	1
地球化学·····	3
元素的地球化学分类·····	4
元素的丰度, 克拉克值·····	6
地壳的构成与岩石·····	10
元素普存定律·····	12
生物地球化学·····	14
土壤的构成·····	16
污染 (Pollution和Contamination)·····	19
元素的循环·····	21
精神圈 社会地球化学·····	23
丰度比 浓缩系数·····	26
气圈的微量元素·····	31
海洋中的微量元素·····	36
降水中的微量元素·····	43
火山气与温泉水·····	48
生物圈中的微量元素·····	51
生物中的微量元素·····	57
植物中的分布·····	63
微量元素与土壤和植物的关系·····	66
人体中的微量元素·····	71

生态学.....	74
能量和物质的流动.....	76
鉴别因子和观察比.....	78
饮食习惯的观察比差异.....	80
高纬度地区饮食习惯的特殊性.....	82
人的饮食构成.....	84
医用地理学 流行病学.....	92
因果关系.....	93
恒定性.....	96
生物学半衰期.....	98
毒性	101
量-反应关系 (致死效果)	103
人体的量-反应关系.....	106
有害微量元素.....	109
砷 镉 铅 汞 铋 钡 铍 钴 锰 镍 铬 硒	
锡 钒	

各 论

As 砷	113
历史 生产·消费 地球化学 环境污染 食品 人体	
中的代谢与分布 中毒	
Cd 镉	124
历史 生产·消费 地球化学 食品中的浓度及人的摄	
取量 人体中的代谢和体内分布 环境污染 中毒	
Co 钴	147
历史 生产·消费 地球化学 家畜的疾病与钴 喜钴	
植物 食品中的浓度及人的摄取量 人体中的代谢与分	
布	
Cr 铬	160
历史 生产·消费 地球化学 食品中的浓度及人的摄	
取量 人体中的代谢与分布 铬与营养 铬与健康障碍	

Cu	铜	174
	历史 生产·消费 地球化学 食品中的浓度及人的摄取量 人体中的代谢与分布 环境污染	
F	氟	184
	历史 生产·消费 地球化学 饮用水中的氟 生物地球化学 食品中的浓度及人的摄取量 氟与人体健康 人体中的代谢与分布 中毒 环境污染	
Hg	汞	203
	历史 生产·消费 地球化学 无机汞的甲基化 食品中的浓度及人的摄取量 头发中的汞浓度 人体中的代谢与分布 中毒	
I	碘	230
	历史 地球化学 碘与甲状腺肿 食品中的浓度及人的摄取量 人体中的代谢与分布	
Pb	铅	243
	历史 生产·消费 地球化学 食品中的浓度及人的摄取量 人体中的代谢与分布 中毒	
Zn	锌	258
	历史 生产·消费 地球化学 食品中的浓度及人的摄取量 人体中的代谢与分布 锌缺乏症	

总 论

什么是微量元素

日本的化学术语几乎都是从外国语翻译过来的。究竟是谁何时提出“微量元素”这一名词，已无据可查。要是按微量成分、微量天平等术语推断，则微量元素的原语应是“micro element”。

微量成分的原文可能为“micro component (constituent)”，而与之相对的“macro component”(译注：macro 词义为宏观、大量、常量等)这一词组却很少见。类似这种情况称之为“major component”，和与之相对的是“minor component”，可分别译为常量成分或少量(微量)成分。根据安德伍德(Underwood*)的意见，“minor element”一词似乎常用于植物营养学方面。在法国学者中，常用的“olgo element”一词可能源自希腊语的 olgos (不足)。

另外，“trace element”一词极为普遍地使用着。它的产生起源于分析工作，十九世纪中叶前后，是分析学科流行时期，试图对植物界、动物界以至万物都进行分析。特别是开始启用光谱分析后，定性分析认为确有“微少”存在时则写为“trace”(痕迹)。这样的元素就称为“trace element”。

“trace element”最初翻译为痕迹元素或痕迹性元素，恰与微量元素具有完全相同的含义故“trace element”往往也译为微量元素。这种情况就连其母语国家似乎也是如此，安德伍德*

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

也这样说过：“...trace element的构词简单，有历史含义，由于时间和习惯的原因，所以采用这个词。”

上述的说明可能稍长了些，但是微量元素的内容是什么，则随其使用的学科的不同而稍有细微差别。

研究动物、植物的营养问题的人们，常用“micro nutrient”或“micronutrient element”，前者所指的微量营养素更为一般化，严格地说，它也应该包含元素以外的营养物质。总之，可以认为，这些人所说的微量元素，主要是对于动、植物的生活上来说数量极少，但又是必不可缺的元素。

哪些微量元素对于生物是必需的呢？由于每个学者的判断与决定的条件不同而产生了不同的观点。现在虽然很难明确地指出哪种元素是必不可少的，但是对于高等动物而言，一般认为必需的元素有十种：铁、碘、铜、锌、锰、钴、钼、硒、铬及锡。此外还有八种元素虽然还没有明确，但是也有人认为是必需的，即镍、氟、溴、砷、钒、镉、钡及锶等。

微量元素也应从与营养作用相反的具有毒性的方面考虑，有些元素即使浓度较低也显示出毒性，著名的有砷、铅、镉、汞等，它们与人类的密切关系是众所周知的。然而，这里存在一个疑问，即同一种元素既是营养所必需的，同时又有毒性，关于这一点将在其它章节（毒性一节）以及各微量元素部分中详加论述。

“微量元素”一词用在地球化学领域时，是指除了构成地壳的主要元素以外的所有量少的元素。至于主要元素，可以认为是在地壳中元素平均浓度在2%以上者（如表2所示），即氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾及镁等八种元素。

但是，在地球化学领域内，研究对象一直只限于水圈、气圈或者生物圈，对上述说明也是不容易完全理解的，亦即氢、碳、氮、磷作为地壳的平均组分，它的浓度虽然较低，但在地球上某些情况下应该认为是主要成分。因而，要全面地理解地球化学，微量元素就不能有明确的规定。

地球化学

著名的瑞典化学家伯奇里亚斯 (J. J. Berzelius 1779—1848) 于1821年前后就已经认识到矿物学就是地壳的化学。但据记载, 最初使用地球化学这个词是源于1838年舍恩拜因 (C. F. Schönbein 1799—1869) 的 “Geochemie” (地球化学)。其后, 用 Chemical geology (化学地质学) 和 physical geology (物理地质学) 命名的学科的先后建立, 表明了这样一个历史过程: 地质学这门学科的基础原本是建立在对自然的观察与记录上的, 在不断的发展中逐渐地渗入了物理学和化学。

仅就化学而言, 克拉克 (F. W. Clarke 1847—1931) 首先把逐渐积累起来的岩石、矿物的有关资料 (化学分析值) 作了系统的整理, 在1908年出版了 “The Data of Geochemistry” (地球化学资料)。本书中提及的克拉克值就是他提出的。

关于地球化学的定义, 按哥尔德斯密特 (V. M. Goldschmidt 1888—1947) 的见解, 可以概括地归纳为 “地球化学是与化学元素及其同位素在整个地球上的分布规律有关的学科”。

就地球上的分布而言, 首先, 了解其分布的分析工作是必不可少的。所以, 地球化学的进展与分析技术的进步是密切相关的。同时, 再从所谓 “规律” 方面来看, 在着眼于微观的元素以前, 注意的正是像岩石、矿物、水等种种自然界中的物质单位, 它们的分布以及有关规律的知识, 就成为基础了。

近年来, 特别是现在人类已经能将足迹留在月球表面, 地球化学的研究范围已开始扩大到宇宙, 从而发展了宇宙化学 (cosmochemistry)。图1表示与地球化学相关的各门科学。

地球化学虽说是研究元素在地球中的分布规律, 但研究的领域不仅局限于现在进行着的变化, 而且也着眼于以往地球的演化。出于这一观点, 哥尔德斯密特将地球进化史分为以下三个阶段:

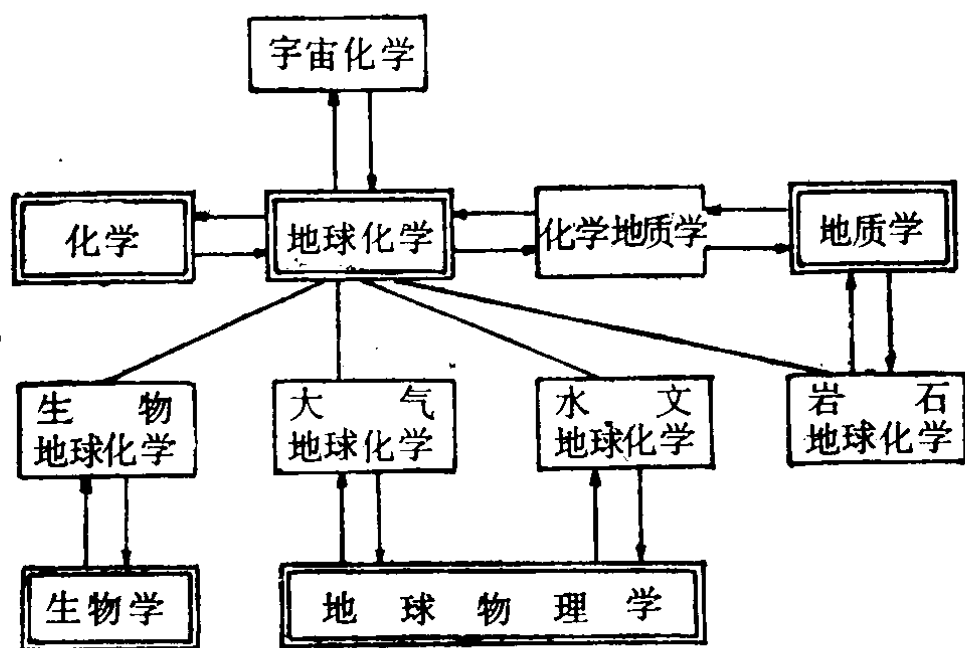


图 1 地球化学与其它学科的关系

第一阶段，是由高温下气相与液相共存的灼热状态逐渐冷却，形成地壳的时代。

第二阶段，在地球表面上形成巨大的水圈，地表温度约在 100°C 以下，气圈、水圈、岩石圈分化并在其间产生复杂的物理、化学相互作用。

第三阶段，约30亿年前，海洋中产生生物，此后发展到陆地上。

第一阶段以前是怎样一种情况呢？关于地球或太阳系形成的学说，从哥尔德斯密特时代之后，认识到大量事实，创立了许多学说。然而，从环境化学的角度来看，重要的是第三阶段以后的发展。假若增加所谓第四阶段的话，可以说是约在350万年以前出现了人类，学会了使用火，特别是由于近代文明的发达而开始了对地球上元素的循环起了重大作用的现代社会。

元素的地球化学分类

哥尔德斯密特研究了各种元素在地球化学进化过程中的不同行踪，例如，在第一阶段，处于熔融状态的铁和呈固相不断分离

的硅酸盐之间，各种元素根据其化学性质的不同而分配于两相之中。可以认为，对氧亲和力比铁低的元素，换言之，易还原的金属态元素常富集于熔融状态的铁中。

哥尔德斯密特对第二、第三阶段的演化也作了同样归纳，并将元素分为五个类别：

亲铁元素：铁、镍及易于与铁和镍同时富集的元素。但与氧、硫的亲和力小。

亲铜元素：与代表元素铜的性质相似，为与硫亲和力较强的元素，属于这一类的有许多过渡元素。银、锌、铅、汞、镉等或

表 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	亲生物元素
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 r		(Mn) (Cu) (I)
Ru Rh Pd	S Se Te	La Ce Pr Nd		
Os Ir Pt	Fe (Co) (Ni)	Sm Eu Gd Tb		
	(Ru)(Pd)(Pt)	Dy Ho Er Tm		
		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.

与硫类似的元素如硒、碲、砷、锑等，包括列为所谓重金属污染的元素在内，均以硫化物矿床存在于地表附近。

亲石元素：主要是富集于硅酸盐相的元素，其化学反应为：



式右侧为稳定元素，碱元素、碱土族元素、土族元素及硅等均属于稳定元素，是地壳的主要构成元素。

亲生物元素、构成生物体的主要元素，原子序号偏小，为H, C, N, O, P以及其它元素。

亲气元素：主要作为气体存在于大气中的元素。即氮(N)、氧(O)、稀有气体元素及水(H₂O)、二氧化碳(CO₂)等化合物的构成元素。

哥尔德斯密特把地球进化的第一阶段比作熔矿炉，他设想熔融物呈金属相（主要是铁）、硫化物相（主要是FeS）、硅酸盐相三相分离，以这种假想条件，把元素分为上述的前三类，而第四、五类则是附加的，因此，如表1所示，在某些情况下，也有同属于几类的元素。其中带括号者不是主要的分类。

元素的丰度，克拉克值

就地球整体来说，元素在地表附近平均为多大数值（百分比），众所周知用克拉克值来表示。但是，当时（1924年）这一数值是克拉克和华盛顿（F.W.Clarke和H.S.Washington）在假定的基础上用已知的火成岩分析值计算出的。此后，由于资料的充实及地壳概念的确立等学术上的发展，数值及概念本身都产生了变化。

在某一地理的或概念的空间里，表示元素存在的比率英文一般使用“abundance”，译为丰度（含义为存在量、出现频度等）例如宇宙丰度（cosmic abundance），太阳丰度（Solar abundance）等，地壳中元素的平均含量称为地壳丰度（crustal abundance）

表 2 地壳中元素的丰度*

原子序号	元 素	重量 (ppm)	原子序号	元 素	重量 (ppm)
1	H	(1,400)	36	Kr	存在
2	He	(0.003)	37	Rb	90
3	Li	20	38	Sr	375
4	Be	2.8	39	Y	33
5	B	10	40	Zr	165
6	C	200	41	Nb	20
7	N	20	42	Mo	1.5
8	O	464,000	43	Tc	不确定
9	F	625	44	Ru	(0.01)
10	Ne	(0.00007)	45	Rh	(0.005)
11	Na	23,600	46	Pd	(0.01)
12	Mg	23,300	47	Ag	0.007
13	Al	82,300	48	Cd	0.02
14	Si	281,500	49	In	0.01
15	P	1,050	50	Sn	2
16	S	260	51	Sb	0.2
17	Cl	130	52	Te	(0.01)
18	Ar	(0.04)	53	I	0.5
19	K	20,900	54	Xe	存在
20	Ca	41,500	55	Cs	3
21	Sc	22	56	Ba	425
22	Ti	5,700	57	La	30
23	V	135	58	Ce	60
24	Cr	100	59	Pr	8.2
25	Mn	950	60	Nd	28
26	Fe	56,300	61	Pm	不确定
27	Co	25	62	Sm	6.0
28	Ni	75	63	Eu	1.2
29	Cu	55	64	Gd	5.4
30	Zn	70	65	Tb	0.9
31	Ga	15	66	Dy	3.0
32	Ge	1.5	67	Ho	1.2
33	As	1.8	68	Er	2.8
34	Se	0.05	69	Tm	0.48
35	Br	2.5	70	Yb	3.0

续表

原子序号	元 素	重量 (ppm)	原子序号	元 素	重量 (ppm)
71	Lu	0.50	86	Rn	存在
72	Hf	3	87	Fr	存在
73	Ta	2	88	Ra	(0.0000013)
74	W	1.5	89	Ac	(0.0000000003)
75	Re	(0.001)	90	Th	9.6
76	Os	(0.001)	91	Pa	(0.0000008)
77	Ir	(0.001)	92	U	2.7
78	Pt	(0.01)			
79	Au	0.004			
80	Hg	0.08			
81	Tl	0.45			
82	Pb	12.5			
83	Bi	0.17			
84	Po	(0.0000000003)			
85	At	存在			

* 以Taylor (1964) 的数据为主, 括号中为补充的数据。

dance)。克拉克值可以说是通过试算而得出的数值，也就是说，计算构成地壳不同岩石类别的丰度比及各岩石群的平均值时，由于分析值的选择等等因素的不同，因而必须认识到，所求得的数值仅是概略数值而已。

生物圈中的元素丰度也可以说与岩石圈（地壳）相同，动物、植物、微生物在地球上的现存量biomass（亦称为生物量）是怎样求得的呢？动物的平均元素组成是怎样求得的呢？由于所根据的各种因素的不同必然获得不同的估计值（概算值）。

关于水圈中的元素丰度，地球上的水大部分存在于海洋中，海洋的化学组成（主要成分）不同的地区没有较大的差异，因而能够相当准确地推断。但是也有一部分微量元素由于地区上的差别较大，因而不能确切推断。

表 2 为地壳中元素丰度的一个最新的意见，括号内的数值是泰勒（Taylor, 1964）以外的研究者补充的推算值。在本书的其

表 3 太阳系中元素的丰度
(以Si = 100的相对量)

元 素	丰 度	元 素	丰 度
H	3,160,000	•Na	6.31
He	513,000	Cl	5.62
•O	2,800	•Al	5.25
Ne	1,590	Ca	4.90
C	1,260	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	21	•K	0.209
•Fe	11.8		

• 表示地球中含量在第十五位以内的元素 (L. H. Aller, 1961)。

表 4 地球的平均组成
(从多到少排到第15位)

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.

它章节中，对各种相、也就是将植物、人体等的平均组成与地壳的组成作了比较，列表示出丰度比。在各个表中也表示了地壳的平均组成，使用了与表 2 不同的数据。大多是采用哥尔德斯密特、兰卡玛 (Rankama) 等所给的数值，不同元素也有很大的出