

铬与人类的健康

郑立平 赵连生 编著
陈志有 增文彬



51.3

文 津 出 版 社

(京)新登字205号

铬与人类的健康

GE YU RENLEI DE JIANKANG

郑立平 赵连生 陈志有 增文彬 编著

•
文 津 出 版 社 出 版

(北京北三环中路6号)

邮政编码: 100011

北 京 出 版 社 总 发 行

哈尔滨市哈平印刷厂印刷

•
787×1092毫米 32开本 3,625印张 72000千字

1992年12月第1版 1992年12月第1次印刷

印数 2000册

ISBN7-80554-162-0/R·9

定 价: 2.05 元



黑龙江省自然科学学术专著资助出版 评审委员会成员名单

主任委员 余友恭

副主任委员 李法尧 黄文虎 于维汉

委 员 徐兰许 周以良 梁维燕

张 铨 邓三瑞 许忠仁

王德民 关士续

前 言

铬是世界卫生组织(WHO)确认的高等生物的必需微量元素,对人体的糖、脂类和蛋白质代谢具有重要的生物学作用。现代文明病动脉硬化、冠心病、糖尿病、高血压及肥胖病等在一定程度上都与铬缺乏有关。

铬与每一个人乃至整个人类的健康都息息相关。随着人们普遍食用精制粮食食品和糖、脂肪的增加及生活方式的改变,铬缺乏已经在人群中出现,并成为许多疾病的病因之一。增加食物的铬营养和补充铬制剂是解决这一系列问题的有效方法,这样可以使人类保持最佳营养状态,预防疾病,增进健康,延长寿命。

近百年来,人们对必需微量元素的研究和应用取得了很大成就,但是,目前国内外对铬与健康的研究还不够深入,人们对铬营养尚未引起充分重视。现在,铬与健康的问题日趋紧迫地摆在人们面前,我们应将此做为提高民族健康水平的一个策略问题来考虑,这也是历史性的任务。

铬与健康的研究,涉及到生物、地球化学、化学、医学、营养学、食品工程、制药等许多领域,需要各方面通力协作。

本书编写过程中,还参考了许多资料,值此机会向那些编著者表示感谢。

由于作者水平所限,本书可能有很多缺点和错误,请专家和读者批评、指正。

编 著 者

目 录

第一章 概 述	(1)
第一节 地球形成早期时的元素世界	(1)
第二节 元素与生命进化	(3)
第三节 必需微量元素	(5)
第四节 必需微量元素的生物学功能	(7)
第二章 铬的物理化学性质	(14)
第三章 铬的地球化学	(16)
第一节 铬在地壳中的分布	(16)
第二节 铬在土壤中的分布	(18)
第三节 铬在水体中的分布	(20)
第四节 铬在大气中的分布	(23)
第四章 铬在人体内的分布	(24)
第一节 铬在人体组织和体液中的含量	(24)
第二节 铬的年龄分布特点	(30)
第五章 铬的生物学作用	(35)
第一节 铬在糖代谢中的功能	(35)
第二节 铬在脂类代谢中的功能	(42)
第三节 铬在核酸代谢中的功能及 其它作用	(44)
第四节 关于生物活性铬的研究	(46)
第六章 铬的代谢	(50)

第一节	铬的生物转运	(50)
第二节	铬的需要量、供给量和中毒量	(56)
第七章	现代人的铬缺乏	(60)
第八章	铬与人类的疾病	(66)
第九章	食物的铬营养	(73)
第十章	铬的应用	(79)
第一节	简单形式的铬	(79)
第二节	中药中的铬	(82)
第三节	铬酵母	(86)
第十一章	铬中毒的防治	(90)
第十二章	展望	(95)
主要参考文献		(104)

第一章 概 述

第一节 地球形成早期时的元素世界

宇宙是由星云和星际物质组成的。地球与太阳系一样，是在大约45亿年前，由星云在引力的作用下形成的。我们今天发现的各种元素都是在天体形成的过程中，由氢原子通过热核反应聚变而成的，开始由只有一个质子的氢聚变成有两个质子的氦，再聚变成三个、四个，直至几十个质子及中子的各种元素，这要经过许多星体演化过程。氢、氦是产生其它元素的基本元素，所以丰度最大；氧、碳、硅、镁、铁等元素作为热核反应的最终产物，原子核结构特别稳定，不容易再变成其它元素了，丰度也较大，另外，氧的产生还来自后来植物的光合作用；由于先形成的轻元素较多，后形成的较重元素就越来越少了；为什么锂、铍、硼等元素的丰度又特别低呢？也许这些热核反应的中间物质，在形成较重元素的聚变过程中大部分被消耗掉了。如图1所示。

我们研究的是一个难以想象的、巨大的能量和质量大动荡的历史，地球形成早期时的面貌及化学元素的特征的遗迹很难找到了。大约在距今19亿年前，炽热的地球开始冷下来，固体物质凝聚出来，地球在冷却时一层一层结晶，逐渐形成了地核、地幔和地壳三部分。这时元素按照一定的物理化学性质来了一次大分化，在地核里集中了熔融状态的铁、镍等亲铁元素，它们与氧的亲合力小；在地幔里，集中了亲

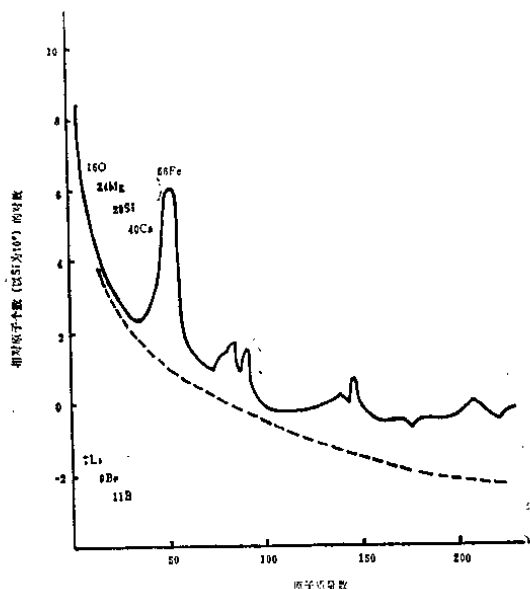


图1 元素的丰度的原子质量数

硫元素，它们对硫的亲合力大于铁；在地壳里，主要是亲石元素，它们比铁容易与氧化合，主要存在于地壳的硅酸盐岩石里。在这一系列过程中，还有一部分原来溶解在固体里面的亲气元素（如氮和水），被凝固的金属和岩石挤出来，从此离开了固相。挤出来的气体形成了大气，挤出来的水汇成海洋，它们两个又合在一起，向地球表面的岩石进攻，风吹浪打，日久天长，修饰成了山岭沟谷。岩石被风化了、粉碎了，形成了土壤，结果地壳表面的元素发生了重新分布。由

于地壳变迁，地球表面的沉积物又被巨大的压力压成沉积岩，这样的过程一直在持续着。

地球现在的大气成分主要是氮和氧，而原始大气是还原性空气，主要成分是水蒸气、甲烷、氨、氮、二氧化碳、一氧化碳、硫化氢等，没有游离的氧分子，这些气体通过海气界面的交换作用，大量溶入海水，使原始的海水也带有强烈的还原性质。水圈是以氯化物为主的成分，在地表中铁和锰以低价形态存在，硫以硫化氢形态存在，整个地球表面呈现还原性环境。

在主要来自太阳能的作用下，地球表面的化学元素不断地进行着迁移、转化和循环。到了后来，产生了生物圈，生物循环也成为改造地球的因素。由于植物的光合作用，氧气才大量增加，大气圈的主要成分变为 N_2-O_2 的氧化性，水圈变为氯化物——碳酸盐——硫酸盐为主，地表环境变为氧化态。

第二节 元素与生命进化

原始海洋为生命的诞生创造了物质基础和适宜的化学环境，生命的起源是在物理作用下经过化学途径实现的。原始生命的起源和发展经过两个阶段，即化学进化阶段和生物进化阶段。化学进化阶段开始于30亿年以前，分为四个阶段，一是由无机小分子物质生成有机小分子物质；二是由有机小分子物质生成生物大分子（如蛋白质、核酸、多糖和类脂）；三是由生物大分子组成多分子体系；四是由多分子体系演变为原始生命。在原始生命的形成过程中，一些元素成为结构成分，一些元素发挥了催化作用，促进了蛋白质合成，产生

了生命现象——生长与繁殖。

我们人类所处的地球化学环境是经过长期演化而来的，机体内的化学成分及其组成比例也是在自然环境的影响下进化、变异和遗传的结果，并与赖以生存的环境保持一定的平衡。生物通过新陈代谢不断地从自己生存的环境中，获得生长、发育和繁殖所需要的物质与能量，Eric Hamilton将人体60多种化学元素组成与地壳的化学元素组成相比较，可以看到它们的分布规律是一致的，如果除去生物物质主要成分（H、C、O）和地壳物质主要成分（Si、Al）以外，其它元素的丰度分布在两者间更为一致（如图2）。许多研究还表明，由于人类的祖先是来自海洋中进化来的，人体血液的化学组成与海水的元素组成也非常相似。

人类离开他的诞生地——海洋已经很久了，但严格有序排列的遗传基因却将生物原始的（也许是最佳的）化学组成一代一代地传递下来。人体的化学组成仍保持着与原始海水的相似性，但人类却已经生活在陆地上了，陆地环境不能够保证提供足够的海洋物质来支持人类生存。钠就是人人都在每日体验的例证，钠在漫长的地质历史中已逐渐集中于海洋，陆地上无论饮水、粮食和蔬菜都不能提供足够的钠来维持人体血液中那海水般的浓度水平，于是，不知从什么时候起人类的餐桌上开始出现了食盐。可以预言，未来人类的盐瓶中不仅是NaCl，而会是一种含有多种微量元素的混合物，这种混合物将推进人类的发育和进化。

人类需要建立一个新的知识系统，把宇宙演化、地球演化和生命进化视为一个整体进行研究。建立这一知识系统是为了进一步推进人类的思维，去认识自己从何而来，又怎样

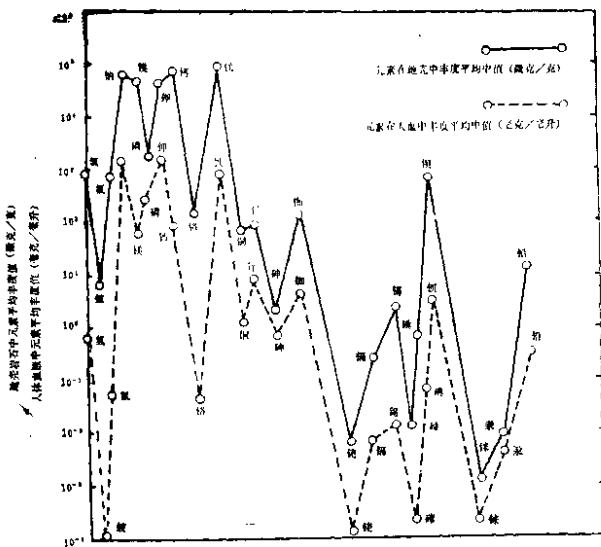


图2 人体血液和地壳的化学元素丰度曲线

演化至今。只有到了那个时候，人类才能真正地预见自己的未来，并引导自己的未来。

第三节 必需微量元素

人体组织中已经发现的各种元素，它们的含量和作用不

同，有的是营养元素，有的是由外界环境混进人体的。元素依其在人体内的含量多少，分为常量元素（宏量元素）和微量元素两类。常量元素指占人体总重量万分之一以上的元素，这类元素有：氧、碳、氢、氮、钙、硫、磷、钠、钾、氯和镁，它们共占人体总重量的99.95%。含量占人体总重量万分之一以下的元素，称微量元素，它们共占人体总重量的0.05%左右。

微量元素按生物学作用，可分为必需微量元素、尚未证明必需性或毒性微量元素、有害微量元素。

所谓必需微量元素，就是维持生物正常生命活动不可缺少的微量元素。没有它，生物就不能生长、繁殖，或表现出生理功能及代谢异常而引起疾病。所以，必需微量元素也称生命元素。1973年世界卫生组织（WHO）公布的必需微量元素有14种，它们是铁、铜、锌、钴、锰、铬、硒、碘、镍、氟、铝、钼、锡、硅。近年来，对在人体内总重量10mg以下或每日需要量1mg以下的必需元素，又称为超微量元素，如碘、硒、铬、钼、钴等。

要证明某些元素特别是微量元素是否在生命活动中是必需元素，是困难的。为了研究在某种元素不存在的状态下，生物的生长发育和繁殖等是否受到影响，必需创造一个周围没有污染的环境，需要严格的实验控制和高级的微量分析技术，另外，对于生物的构成要素，即使是必要条件，也不能说是充分条件。

关于必需元素要符合的条件，Schroeder、Cotzias和Davies等都提出了各自的标准，综合起来，基本内容是：

1. 在生命的起源地——海水中含量较丰富，并广泛存

在于自然界；

2. 化学性质活泼，能与其它元素结合或键合。比如金属，能与氧起反应，能与含碳、氢、氧、氮、硫和磷的有机化合物键合；

3. 存在于一切健康机体组织中，形成组织结构的组成成分并具有一定的生物学功能，在组织中保持恒定的浓度，能通过半透膜即胎盘和乳腺屏障供给胎儿和婴儿需要。机体对该物质具有平衡和调节机制；

4. 该元素缺乏或丧失时，能在不同生物中产生相似的生理功能及结构上的异常，并伴随着特定的生物化学变化；

5. 补充该元素后，能够恢复正常并可预防此类异常；

6. 以元素的天然食物形态及饮食剂量给生物服用后，无毒害作用。

人类对化学元素的认识，是随着社会的发展和科学技术的进步逐渐提高的，随着实验方法和技术的提高，今后还可能新的微量元素被确定为人体必需微量元素。

第四节 必需微量元素的生物学功能

必需微量元素的基本生理功能概括起来有以下几个方面：

1. 在酶系统中起特异性活化中心作用，在代谢中具有催化功能。

生命的基本特征之一是不断地进行新陈代谢，而这种代谢中的化学变化绝大多数都是借酶的催化而快速进行的。酶是一种大而复杂的蛋白质，是一切生命现象及生化反应的基础。

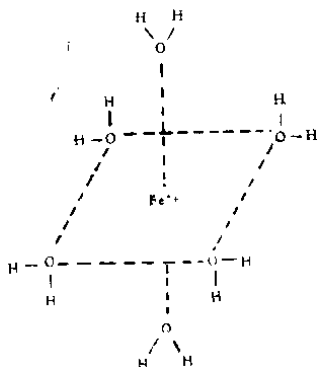
础，在几千种已知的酶中，大多数都含有一个或几个金属原子，失去金属元素，酶的活力就丧失或下降；获得金属元素，酶的活力就恢复。人体内发现的近1000种酶，有50—70%以上的酶需要必需微量元素参与组成或激活。

什么是金属酶 (metalloenzyme) 和金属活化酶 (metalactivatedenzyme) 呢？当金属蛋白是酶时，则称为金属酶。在金属酶以外还有很多必须有金属离子存在时才能显示活性的酶，称金属活化酶。二者的不同点，仅是金属离子和蛋白质之间结合程度的强弱不同，金属活化酶的金属离子一般容易从酶中脱落下来。两种酶的相同点在于活化都必须有金属离子。

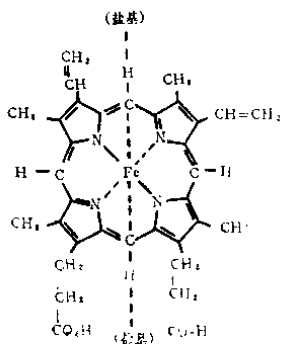
金属元素使酶蛋白的亚单位得以保持在一起，或与酶蛋白表面的氨基酸残基相结合，形成络合物，参与水解、脱氢、脱羧、羧基化、醇醛缩合等反应。铁、铜、锌、铬、钴、钼、锰等的功能特性，就在于能和巯基($-SH$)、胺基($-NH_2$)、异吡唑基、羧基($-COOH$)、羟基($-OH$)、磷酸基($-PO_3H_2$)等配位基或分子基团相结合而形成络合物，在这些含有金属的酶中，金属离子正是处于折叠的多肽链即活性中心点上，才使酶蛋白具有催化功能。这里举两个例子，图3是羧肽酶A的结构，羧肽酶A是胰腺分泌的一种消化酶，能水解多肽链羧基末端的肽链， Zn^{2+} 处在折叠的多肽链的沟槽中。图4是描述铁如何发挥生物活性的，单纯铁的水溶液也显示过氧化物酶的活性，可是当被血红素包围时，它的活性就提高了 10^3 倍，如形成更复杂的铁蛋白，其活性则提高了 10^7 倍。

微量元素Zn、Cu、Mn、Fe、Se及其形成的酶类；含

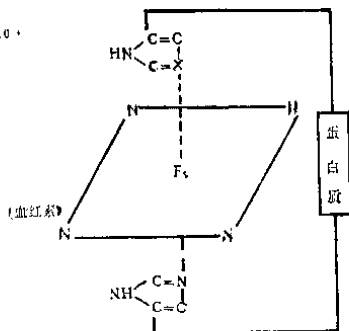
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$ 的反应



Fe^{2+} 的催化活性是 10^4



铁的周围用血红素圈起来
活性增加到 10^{12}



如形成更复杂的蛋白质活性增加到 10^{14}

图4 铁的催化作用

元素也具有高度的特异性。微量元素在代谢中催化作用的特

异性取决于原素的原子价、氧化还原电位、离子半径、配位数、配位构型以及配位体的交换速率等因素。所以，微量元素在体内的作用与其存在形式有关，其存在形式从微弱的离子效应到与蛋白质特异性结合的酶多种多样，如金属酶、金属激活酶、金属蛋白、金属离子与高分子蛋白质间非特异性结合，以及自由离子等不同化学类型。

2. 参与激素和维生素组成与调节作用。

有些必需微量元素是激素和维生素的组成成分及重要活性部分，没有这些元素，机体就不能合成相应的激素或维生素，也就缺少了这些激素或维生素的作用。如甲状腺合成甲状腺素必须有碘的参与，钴(Co^{2+})是维生素 B_{12} 的重要组成部分，铬(Cr^{3+})可以激活胰岛素。大量研究证明，必需微量元素锌、铜、锰、铬等缺乏及铁、铝、镍等过多，均能影响丘脑下部——垂体——靶腺器官——外围组织的内分泌调节，同时，这些环节对微量元素的吸收、利用、贮存、重新分布及排泄过程也有明显影响，而使体液、组织与器官内微量元素的含量产生变化。

3. 形成金属蛋白，运送某些元素。

铁是血红蛋白的重要组成部分，每个血红蛋白分子含4个 Fe^{2+} ，它们与卟啉环络合成血红素。血红素是运载氧的活性中心。

运铁蛋白为一多肽单链，每个分子具有2个金属结合部位，与 Fe^{2+} 结合力最强，也能与 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 等较松散地结合。它的生理功能是在血液循环中将铁运输到造血组织或贮藏器官。

铜兰蛋白分子含有8个铜离子，其生理功能具有氧化酶