

化學搜查線

Chemistry Search

第14期

104年12月15日出刊

COVER STORY

專案特搜1 p.2

抹白粉、喝鉛水—— 就別鬧啦！

專案特搜2 p.7

窮到只剩吃土



本期刊物電子檔



專案特搜①



抹白粉、喝鉛水——就別鬧啦！

王瓊蘭老師

前言：抹白粉愛美不怕死

俗話說：「洗盡鉛華，是指不施粉黛，不化妝」所謂「鉛華」也稱「鉛粉」，是戰國時期女性們用來作為保養皮膚，塗在皮膚上，提高皮膚光澤度的一種化妝品。鉛華的製作是將自然界的白鉛礦，研磨成粉末摻入油脂製成糊狀的面脂。根據考古學家發現，鉛華不只是在中國被使用，更早在兩千多年前，古埃及的遺物裡，被發現可能用作小化妝品的罐子中，所殘存的脂粉裡，也分析出包含方鉛礦(Galena)（主成分為黑色硫化鉛 PbS ）、白鉛礦(Cerussite)（主成分為白色碳酸鉛 $PbCO_3$ ）、羥氯鉛礦(Laurionite)（主成分為白色鹼式氯化鉛 $PbCl(OH)$ ）和角鉛礦(Phosgenite)（主成分為無色透明碳酸氯化鉛的複鹽 $(PbCl)_2CO_3$ 等組成）；由於羥氯鉛礦和角鉛礦在自然界中非常稀少；因此推斷，那時的埃及應是懂得利用化學方法，製造出含鉛的物質。

研究還發現埃及人的眼影（如圖1），在上眼皮塗上黑色的硫化鉛，下眼皮塗上綠色的孔雀石（主成分為鹼式碳酸銅 $Cu_2CO_3(OH)_2$ ），兩者都可刺激分泌出些微的淚液，防止細菌感染，並



圖1：埃及法老王

具有殺菌功能。其中黑色的硫化鉛，可用於減少沙漠太陽的眩光和擊退蒼蠅，避免潛在疾病的來源。這種習慣持續了很長的時間，看來法老王時代的埃及，就有化妝品製造業了。

不過，使用含鉛的眼影，多少會經由皮膚或淚水滲入體內，導致血液中的含鉛量增加，那將會使擦了眼影者，置於鉛中毒的危險中。鉛中毒的併發症包括：貧血症、生長延遲、低智商、痙攣等，最嚴重的會導致死亡。

值得一提的是，女人為美麗所付出的代價，相當昂貴。證諸史實，有學者認為日本江戶時代的沒落，與美妝白白的藝妓臉蛋有關。因為鉛毒會經化妝品進入媽媽體內，再經哺乳後，遺害給下一代，造成後代畸形、發展遲緩、心智障礙等問題。所以，現代許多國家的食品及藥物管理局，都已發布警告，抵制含鉛眼影、美妝粉餅等產品，並且表示銷售和使用含鉛色素，就會觸犯法律。

內文：鉛毒風暴，認識鉛危害

一、鉛的危害

全球聯盟關於「含鉛塗料」的定義，包括用於各種用途的油漆、清漆、亮漆、著色劑、瓷漆、釉料、底漆或塗料。其中的鉛是以化合物的形式添加，它在使用過程中所造成的風險；例如：超過使用期後，因塗層表面脫落、磨損或毀壞而殘留在環境中。尤其值得關注的是，在許多兒童玩具及其用品中，仍可能繼續使用含鉛的裝飾塗料。

對於兒童來說，鉛暴露沒有安全水準；兒童通過日常手或口的動作，攝入鉛的風險尤其高。某些異食癖兒童，也可能持續性攝入含鉛塗料的碎片。此外，兒童還可經口攝入含鉛塗料的物品和玩具中的鉛。所以在某些國家，含鉛塗料成為最為廣泛、最具危險的兒童高鉛暴露源。

鉛是一種有害的重金屬元素，其破壞性主要

來自鉛能與體內多種酶（特別是一SH）結合，擾亂機體內的生化和生理活動如頭痛、頭暈、記憶力減退，出現神經障礙，損害骨骼造血系統，心血管系統和腎臟，造成貧血（鉛干擾血紅素的合成）、腎病等病症。由於發育中的胎兒，十分脆弱而易受傷害，因此孕婦需避免暴露於含鉛害的環境中，以免影響腹中胎兒的生長；又兒童對於含鉛物的吸收力是成年人的4倍以上，所以鉛毒對於兒童的危害是相當得大。

據世界衛生組織(WHO)估計，鉛造成了0.6%的全球疾病負擔，每年因鉛暴露新增約60萬智力障礙兒童，故一些國家已通過法規有效控制了含鉛塗料的使用，並成功生產了新配方塗料，避免蓄意添加鉛。隨著無鉛汽油措施的實施，兒童和其他人群的血鉛水準可見明顯下降，這也得益於全球一致的關注和國家監管的功效。

二、罕古喝鉛水中毒

在基礎化學（二）課本中，陰、陽離子的沉澱反應中，大家最朗朗上口的沉澱反應是「氯(Cl^-)、溴(Br^-)、碘(I^-)；亞汞(Hg_2^{2+})、亞銅(Cu^+)、鉛(Pb^{2+})、銀(Ag^+)、亞鉍(Tl^+)」可見白色氯化鉛($PbCl_2$)、白色溴化鉛($PbBr_2$)、黃色碘化鉛(PbI_2)等鉛化合物，可能會在鉛水管的內部沉積物中，被分析出來。再加上鉛蓄電池兩極放電的產物白色硫酸鉛($PbSO_4$)，還有被臭雞蛋或水溝中的臭氣硫化氫(H_2S)與鉛化合成的黑色沉澱物硫化鉛(PbS)，以及二氧化碳溶於水與鉛離子結合成白色的碳酸鉛($PbCO_3$)沉澱等。上述鉛的沉澱物，在基礎化學（三）課本裡所提及為難溶鹽，具微小的溶解度積(K_{sp})值；因此推論自來水流經老舊的鉛管，所釋出的含鉛量，應該微乎其微才對。

測量飲用水出現的鉛污染，很可能是供水來源和其他系統各個環節接縫處，所衍生出的問題。因為除了老舊的鉛管外，由於供水管為銅管，或是材質為鋅銅合金的水龍頭，各個接縫處



需要焊接，焊條含鉛；而鉛的活性大於銅，因此鉛與銅會形成伏打電池，自發放電，由鉛極釋出電子並產生鉛離子，再由銅極接收電子，分解水產生氫氧根離子，氫氧根離子若又碰到鉛離子，又會產生氫氧化鉛($\text{Pb}(\text{OH})_2$)沉澱。這也就是一早起來，打開水龍頭，流經焊接段的水裡，含有鉛離子濃度會飆高的原因之一。

三、工業上鉛化合物製備與含鉛廢水處理（沉澱法）

鉛的汙染主要來自鉛蓄電池工業、電纜工業、石油工業、化學工業中的油漆、顏料、玻璃工業、鉛的開採和冶鍊等行業所排出的含鉛廢水。工業上，使用乙酸鉛和二氧化碳反應製備碳酸鉛。

硫化鉛(PbS)是一種無機化合物，不溶於水、鹼溶液和乙醇，溶於硝酸、濃鹽酸等，可由鉛鹽溶液中通入硫化氫而得。

四氧化三鉛(Pb_3O_4)俗稱紅丹或鉛丹，是混合價態氧化物（是由 $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ 組成），當四氧化三鉛與硝酸反應得到二氧化鉛(PbO_2)和硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，可看成鹼性一氧化鉛(PbO)被酸溶解，而留下呈酸性的不溶物二氧化鉛，二氧化鉛是強氧化劑，與濃硫酸作用放出氧氣，與鹽酸作用放出氯氣，與亞錳(Mn^{2+})產生過錳酸根(MnO_4^-)；氯化鉛 PbCl_2 難溶於冷水，溶解度隨溫度升高明顯增大，冷卻後析出針狀晶體。

在含鉛廢水中，存在無機鉛和有機鉛，無機鉛的主要存在型態為鉛離子(Pb^{2+})，處理方法有沉澱法、離子交換法、吸附法等，其中沉澱法是一種行之有效的除鉛方法。

沉澱法處理含鉛廢水的沉澱劑有石灰、氫氧化鈉、碳酸鈉、磷酸鹽等，使鉛生成氫氧化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、碳酸鉛 PbCO_3 亦可表示成鹼式碳酸鉛 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、磷酸鉛 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉澱而除去。

四、生活中的鉛

鉛是很軟的重金屬，能防止X射線和 γ 射線的穿透，所以可用鉛製造防護用品。鉛能形成多種合金，如鉛錫合金用作蓄電池極板的材料。

以前的水彩罐是用鉛製成的，繪畫時打底稿，可用鉛罐底部的尖端，充作鉛筆在白紙或白布上描畫，然後再塗上色彩。許多顏料都是鉛鹽，畫家經年累月接觸鉛鹽，鉛中毒會作用於全身各器官，因此鉛中毒也稱為畫家的絞痛。鉛鹽受到空氣中硫化氫的燻成黑色的硫化鉛，與過氧化氫作用生成白色的硫酸鉛，反應由黑變白，此反應有時用於古油畫的修復。

古羅馬人，除了用蜂蜜作為甜味劑，還會熬製葡萄汁或將發酵成的葡萄酒，儲存於鉛罐中，導致葡萄汁與酒由酸澀變成香甜。這可能是鉛與葡萄汁發酵成的醋酸反應，釋出醋酸鉛的緣故。醋酸鉛(Lead(II) acetate ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)是一種白色晶體狀化合物，具甜味，毒性大，結構如圖2。在水中形成三水合物， $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，是一種無色或白色花狀單斜晶體，看起來像冰糖如圖3。史學家推論，鉛中毒可能是導致羅馬滅亡的原因之一。

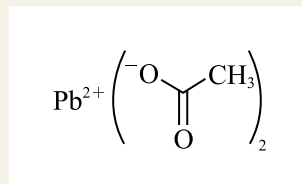


圖2：醋酸鉛



圖3：醋酸鉛晶體

五、有機鉛中毒的解藥

在95課綱教材中，四乙基鉛($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$)結構如圖4所示，曾用於提高汽油的辛烷值，結構為一個鉛原子與四個乙基分子連在一起。含鉛汽油的優點是四乙基鉛比其他抗爆震劑，僅需要添加非常低的濃度，就能達到提高燃料的辛烷值。其他含氧抗爆震劑，如酒精會造成燃料吸收水分和空氣，導致燃料喉管生鏽和腐蝕。此外，燃料的高濕度，也可能造成微生物在水與汽油的界面繁殖，從而滋生細菌；但四乙基鉛具毒性，有殺菌的特質。

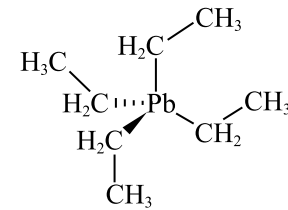


圖4：四乙基鉛

但此化合物燃燒，會產生固體一氧化鉛(PbO)和鉛(Pb)，在發動機內迅速積聚，損害發動機內各個零件。因此會加入1,2-二溴乙烷或1,2-二氯乙烷，令鉛反應成溴化鉛和氯化鉛等氣體，卻又造成空氣汙染，並且也會導致觸媒轉換器內的催化劑（鉑Pt、鈀Pd及銲Rh等貴金屬）受汙染，被析出的鉛毒化失效。

鉛是一種可長期存在的元素，對植物、動物和微生物均具有毒性，並會在大多數生物體內蓄積。通過汽油除鉛，顯著降低了鉛的大氣排放量。臺灣目前早已不使用上述含鉛汽油，而是全面改用92、95、98無鉛汽油。

四乙基鉛為劇毒性物質，經由皮膚接觸，吸入揮發物，皆可中毒。其毒性為金屬鉛的100倍，當它侵入人體後，部分會轉變為三乙基鉛陽離子($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}^+$)，並可穿透血腦屏障，傷害中樞神經系統。可使用解毒劑 β -巰基乙胺（ β -mercaptoethylamine，半胱胺Cysteamine

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)與四乙基鉛錯合，阻止其透過血腦屏障。

六、無機鉛中毒的解藥

有機鉛中毒可使用 β -巰基乙胺，而無機鉛中毒時可注射依地酸鈣鈉Calcium Disodium EdeTATe（乙二胺四乙酸二鈉鈣，EDTA 2Na-Ca）(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate)EDTA鈣鈉鹽（用 $\text{Na}_2[\text{CaY}]$ 表示）由於生成比 $[\text{CaY}]^{2-}$ 更穩定的 $[\text{PbY}]^{2-}$ ，從尿中排出而解毒。

千萬不能用乙二胺四乙酸(Ethylenediaminetetraacetic acid) EDTA，結構如圖5所示，EDTA為一個六牙基的配位體，可以螯合多種金屬離子，貿然服用會造成體內遽然缺少鈣離子(Ca^{2+})，反造成致命的傷害。

二巰基丙醇(Dimercaprol)也稱二巰丙醇，結構如圖6所示，最早是在第二次世界大戰期間，當作是生化武器化學毒氣的解毒劑，後來傳到民間醫學裡，作為重金屬中毒的解毒藥。其解毒原理是因其分子中的巰基($-\text{SH}$)易與某些重金屬錯合，從而阻止其釋出在人體內發揮毒性。

右旋青黴胺(D-Penicillamine)是一種 α -胺基酸，結構如圖7所示，為青黴素的代謝物；

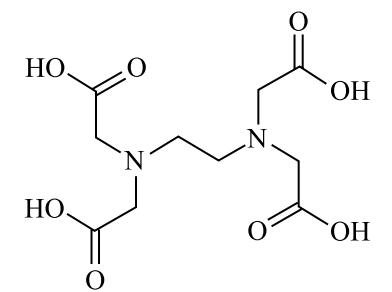


圖5：EDTA

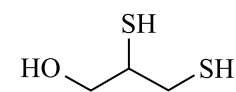


圖6：二巰基丙醇

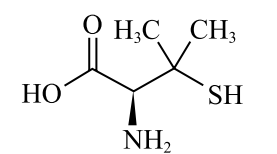


圖7：青黴胺



不過，卻無青黴素般具有抗生素的特性，其商品名是固必明Cuprimine，為一種螯合劑；名稱中的「螯」指的是像螃蟹般的兩支大螯，看這分子結構，不難判斷出S和N就像螃蟹的兩支大螯一般，能夠緊緊地把身體裡的鉛離子(Pb^{2+})夾出，它的光學異構物——左旋青黴胺(L-Penicillamine)是毒藥，會抑制維他命B₆的作用。

後記：別鬧啦！沒有那麼嚴重吧！

前陣子經媒體披露，臺北市的鉛管戶最多，其次是新北市。哇！糟了，我住在臺北市與新北市數十年，喝了那麼多年含鉛水，難怪反應愈來愈遲鈍，該不會是鉛中毒吧！

而在幫同學整合與複習基礎化學(一)、(二)的知識時，準備學測的化學時事考題時，像是在說火星文般，一下子由酸鹼反應，跳躍式的講到鉛化合物的沉澱與溶解平衡，再從藝術家之死，追蹤推演到氧化還原反應中，使舊油畫更新，以及鉛蓄電池的充電與放電反應，還有有機鉛——四乙基鉛——抗震劑的添加，所造成的空氣、水與土壤的汙染…等。

上課講了那麼多，問學生聽懂了沒？

有同學立刻說：「我好動、會咬人，是不是鉛中毒呀！」

我說：「不是吧！可能是太幼稚了，還沒脫離口腔期，但要驗血鉛濃度，才知道是不是鉛中毒。」「其實，沒有那麼嚴重吧！不是有報導說：多吃富含蛋白質的食物，多喝水，多運動，或許可把鉛排出來了。你們的運動量那麼大，連在教室內與走廊上都可打球，鉛早就從汗水中排出了。」

在許多國家，血鉛濃度的逐漸降低已引起臨床關注。愈來愈多的證據表明，可能在人體中不存在血鉛濃度臨界值，即低於此值不會對健康造成不利影響。

另外，許多國家採取的公共衛生措施，已明顯降低人群平均血鉛的濃度。以美國為例，人群血鉛濃度幾何平均值，已經從20世紀70年代中期的15~17 $\mu\text{g/dL}$ 降低到現在的2 $\mu\text{g/dL}$ 以下。

我才在想，搞不好原本自己或許是個天才，智商超越180，卻打從娘胎起，因為一直住在雙北市區，喝著鉛水長大，導致到了學生時代，IQ就衰變成140，而當老師教書到現在，卻愈老愈笨愈糊塗。但每年和學生們一塊重複做題目、拼升學；證明勤能補拙，智商不是唯一，多累積實力，自能建立信心！

參考資料

1. http://www.who.int/ipcs/lead_campaign/zh/
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/Kohl_\(cosmetics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Kohl_(cosmetics))
3. http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/gaelp/zh/

圖片來源

圖1：shutterstock圖庫提供

圖3：<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Lead%28II%29Acetate.jpg>

專案特搜②



窮到只剩吃土

王瓊蘭老師

吃土，暫解飢餓

吃土——這可是時下年輕人間，極時髦的話語。原來這句話正貼切地描述著，現實的無情與淒涼，在沒有工作做，沒有錢吃飯的情況下，當然只有吃土的分囉！而吃什麼土呢？是吃製造瓷器和陶器的主要原料「高嶺土」，其簡式為 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。

高嶺土怎麼能吃呢？當然不能吃呀！換個好聽的名稱，叫它糯米土，或許就能吃啦！它的外觀白皙、顆粒細緻，像似麵粉般，為一種白色的軟泥土，可直接從大地裡挖出來吃。但不能夠加熱，否則會像瓷器、陶器般；經烤熟或燒熱後，則變脆、變硬；若一口咬下，馬上就碎，可會割傷嘴巴和舌頭呀！

糯米土又稱觀音土，推測因大飢荒時期，青黃不接，土地上寸草不生，人們只好仰望蒼天，祈求救苦、救難的觀世音菩薩，能夠大發慈悲，賜給眾人飯吃。沒想到果真出現奇蹟，有人發現猶如白色糯米團般的泥土時，以為是應驗了心願，於是搶著吃土來充飢，吃土後立刻感到飽足，且暫時忘卻肚子的飢餓、痛苦與無力。

土是礦物不是有機物，吃下去後，雖然解除

了飢餓感，卻是毫無營養價值可言。它不能被身體消化吸收，但能使胃部分泌出胃酸，與糯米土發生作用，將其分解成鋁離子與矽酸鹽，並中和掉其中的氫氧根離子，使得胃酸減少；再由於鋁離子具有凝聚周遭膠體粒子，導致泥土膨鬆的功效，所以可長時間的滯留在胃與腸道裡，產生腹脹、手足浮腫、便秘等症狀。不過吃多、吃久了土後，反而會弄得膨肚短命；若是再沒有食物可吃，饑民終究還是會餓死的。

吃土，補充礦物質

市售維護健康的維他命藥丸，常標榜著男人補鋅，女人補鐵，小孩子補鈣等；因而在維他命藥丸裡額外添加入鋅離子、亞鐵離子與鈣離子的成分；不過，這些礦物質究竟打從哪裡來的？是否還是採集自大自然的礦產中，送到藥廠的實驗室裡，提煉、純化成高價格的原料，再用精密的儀器，小心翼翼的精算後，添加進去藥品中；必須保證絕不會摻過量，也不會加少了量，且要能在一定的誤差範圍內，才不會怕吃多了中毒，或是吃少了沒有療效，造成消費者的恐慌影響商譽。如此大費周章，一小罐健康藥丸（食品），當然售價昂貴。



反觀一些具有吃土風俗的人民，例如：東非的坦尚尼亞，當地居民的做法，乾脆、簡單，直接遵循古法，挖開離地表數米以下乾淨的紅泥土，挑出小石子和雜質，加水揉和成軟硬適中的細長條，然後用刀切成一小段、一小段的，再用火烤乾，藉此殺菌，就可隨時拿來吃。

你敢吃土嗎？據說非洲人吃土已有千百年歷史，那是一種古老的習俗，用來適應大自然的結果。所謂的大地之母「土地」，它滋養著萬物，像是母親般的撫育著子女；因此孕婦必須要吃土，才能孕育出健康的嬰兒；小孩在成長發育，也必須吃土補充礦物質，才能使肌肉骨骼發育健碩。科學家做過研究分析，發現該土壤中，含有65種人體需要的元素。而醫學研究則發現，組成人體的氧、碳、氫、氮、鈣、磷、鉀、硫、鈉、氯、鎂等主要元素(major elements)，占人體總重量的99%，而其他幾十種不足1%的元素，叫微量元素和痕量元素(minor and trace elements)。雖然這幾十種元素非常微少，但卻影響人體的生長、發育、健康與否關係密切。例如：鐵(Fe)、鋅(Zn)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鈷(Co)、鎳(Ni)、氟(F)、碘(I)、硒(Se)、釩(V)、鉬(Mo)、銦(Sr)、錫(Sn)等。這些微量元素在人體中的作用，是很複雜的；但必須存在，並保持一定的濃度，才能使人正常發育與成長。

不容否認的，在自然界的泥土裡，也有些元素，是對人體有害的，例如：鎘(Cd)、汞(Hg)、鉛(Pb)、砷(As)、鉍(Tl)、銻(Sb)、碲(Te)以及正六價的鉻(Cr^{6+})等。不過，可放心的是，當地土壤中這些有害元素的含量，幾乎是微乎其微的。科學家曾對坦尚尼亞當地孕婦所吃的土取樣做化驗，結果發現，每天吃土500毫克，可提供孕婦80%的鈣需求，並且土有解毒作用，可保護胎兒。再加上一般土都呈弱鹼性，能夠中和胃酸，減輕妊娠反應，緩解孕吐等現象。

只是對於居住在文明地區，充滿優越感的「天龍人」看來，在那樣惡劣的環境，似乎窮到

只能吃土。猶如美洲最貧困的海地，歐美國家以自由貿易為名，摧毀了海地的傳統農業，再以廉價補貼糧食，養成海地民眾過伸手的日子。2010年來，在經歷大地震的天災，大規模的鬧飢荒後，人民多年來只能依靠外援，現又面臨國際糧價飆漲，國內政局持續的動盪不安，和國際援助相繼縮水的窘境。居民只好自製泥餅，吃泥餅、賣泥餅，暫緩飢餓，只是泥土已被汙染，含有寄生蟲、工業汙染等毒素；吃了泥餅，還能活命保健康嗎？

吃土，減肥瘦身

根據世衛組織的實況調查報導，自1980年以來到2015年，世界肥胖症人數增長了近一倍。大多數世界人口所居住的國家，死於超重和肥胖的人數，大於死於體重不足的人數。

離鄉背井，在外讀書、工作、努力為生計拚搏，壓力常大到休息時就想吃東西，沒有時間運動，而逐漸發福，身材走樣。話說回來，肥胖是可以預防的；帶著一把故鄉的泥土，想家時就聞一聞泥土的芳香，以解鄉愁。或許，泡杯咖啡、沏杯茶、燉鍋飯、喝土汁、吃土餅，便可保持身材的俏麗，或是健碩，你可知？現在有些名人、明星，可是靠著吃土瘦身。但專家則提醒，最好別輕易嘗試，以免傷到腸胃！

參考資料

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Composition_of_the_human_body
2. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs311/zh/>
3. <http://newint.org/features/2014/07/01/haiti-fighting-for-change/>