

硝酸盐、亚硝酸盐与人类环境

许后效 毛文永

(中国科学院环境化学研究所)

硝酸盐、亚硝酸盐广泛地存在于人类环境中，它是自然界最普遍的含氮化合物。早在1907年，Richardson 首先报导蔬菜、谷物中存在着硝酸盐。而后，1943年，Wilson 指出蔬菜的硝酸盐被细菌还原成亚硝酸盐，使动物血中产生正铁血红蛋白而中毒。特别是1956年 Magee 将含有50 ppm的二甲基亚硝胺的饲料喂养大鼠一年，几乎全部都发生肝癌。自此之后，作为构成亚硝胺的前身物的亚硝酸盐在环境中的存在，更加受到了人们的重视。

由于细菌的作用，硝酸盐可被还原成亚硝酸盐。在适当的条件下，亚硝酸盐和二级胺、三级胺合成N-亚硝基化合物。这种化合物对动物具有致癌作用。在研究环境与癌的关系中，硝酸盐、亚硝酸盐在人类环境中的影响和作用，引起了人们的关心和兴趣。

环境中存在的硝酸盐和亚硝酸盐

(1) 植物和蔬菜中存在的

硝酸盐和亚硝酸盐

蔬菜、牧草和农田作物，在生长中要合成必要的植物蛋白，就要吸收硝酸盐。有机肥料和无机肥料中的氮，由于土壤中的硝酸盐生成菌的作用，而变为硝酸盐。植物吸收的硝酸盐，由于植物酶素的作用，在体内还原成氨，并与光合作用合成的有机酸生成氨基酸、核酸，进而高分子化而构成植物体。但当这一连串的植物生理反应不能顺利地进行时，例如植物暴露阳光不充分，于是在植物体内就将积蓄下多余的硝酸盐。植物中含硝酸

盐的情况，以蔬菜的研究为最多。经研究发现，蔬菜中硝酸盐的含量与蔬菜的种属、生长期，栽培条件以及蔬菜的部位等各种条件有关。例如，芹菜、莴苣、萝卜、菠菜等含硝酸盐 NO_3^- 2,000—3,000 ppm；葱、胡萝卜、柿子椒等含100—500 ppm。果实中则几乎没有。蔬菜中 NO_3^- 的含量依叶菜类>根菜类>果菜类>果物的顺序递减。植物在生长期含硝酸盐较多，因此，一般嫩菜中含量较多，成熟后含量相对地要少一些。蔬菜中硝酸盐的含量与其栽培条件例如施肥和光照等有关。如下表所示：

表1 菠菜与甜菜中硝酸盐含量与施肥、光照的关系

氮的施肥量 (克/公斤土壤)	菠 菜		甜 菜	
	光照区	遮光区	光照区	遮光区
0	911	1,417	607	1,518
50	3,542	11,031	1,822	5,060
100	7,286	16,293	11,334	12,751

注：单位：硝酸态氮 ppm/干物中

因此，栽培蔬菜作物时，大量的施用氮肥、过分地密植(互相重叠遮光)，或者施用除草剂等，都会妨害植物的氮代谢作用，使硝酸盐发生积蓄。植物中硝酸盐的含量还与其部位有关。1968年岩本等报告，菠菜的叶部含硝酸盐 NO_3^- 为147—481 ppm，根部为406—926 ppm。1976年东京都公害研究所也报告说，菠菜茎根含硝酸盐 NO_3^- 881—1172 ppm，而叶部含418—779 ppm。植物中如蔬菜等所含的硝酸盐还可以还原为亚硝酸盐。许多植物可以富集硝酸盐高达上千个 ppm 的水平。

(2) 食品中的硝酸盐和亚硝酸盐

大家知道,用硝酸盐腌肉是一种很古老的方法.其效能是由细菌将硝酸盐还原为亚硝酸盐,亚硝酸盐则能抑制一些腐败菌的生长,从而达到防腐作用.因此,很久以来,人们用硝酸盐处理各种美味食品,如腊肉、罐头、牛肉、各种香肠,同样可以用于制备熏鱼和腌鱼.

大约 50 年前,人们发现只用很少量的亚硝酸盐处理食品,就能达到用较多量硝酸盐的效果.于是,亚硝酸盐逐步地取代硝酸盐作为防腐剂和着色剂.这样,亚硝酸盐就被人为地引入食品中了.

最近有人指出,使用亚硝酸盐的另一个优点是:它是梭菌孢子生长物的一种非常有效的抑制剂.因此,在无氧条件下,例如制成罐头保存肉食,亚硝酸盐能最有效地排除由于无氧而产生肉毒(梭状芽胞)杆菌中毒的危险.

食品中硝酸盐、亚硝酸盐的含量,还与其保存和处理的过程密切相关.尤其是蔬菜,这种相关性更强.例如,将新鲜蔬菜于 30℃ 下保存,起初亚硝酸根 NO_2^- 的含量很低,三天后达到高峰,以后又急剧下降,如图 1 所示.

菠菜煮过后,于 30℃ 放一天,亚硝酸根含量达到最高峰.以后就急剧下降,而在低温保存时基本上没有变化(见图 2).

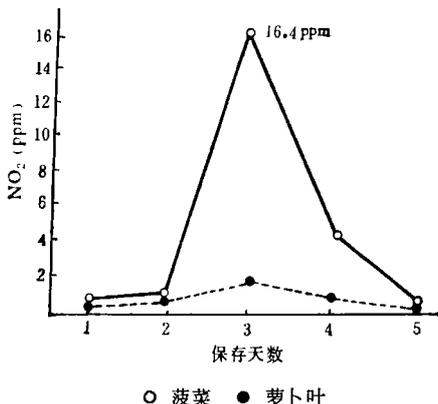


图 1 新鲜蔬菜于 30℃ 下保存时 NO_2^- 的变化

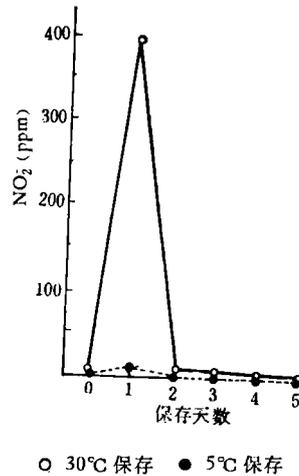


图 2 煮过的菠菜亚硝酸根 NO_2^- 的变化

在蔬菜的淹渍过程中,亚硝酸盐也增加,这可能是由于微生物的作用,使部分硝酸盐还原为亚硝酸盐.例如,淹渍过的青菜所含亚硝酸根 NO_2^- 可高达 78.0ppm.

由此可见,无论是自然存在的,还是人为引入的,食品中硝酸盐和亚硝酸盐的含量一般都在几十个 ppm 至几百个 ppm,有时甚至更高.这对于人们的生活来说,是一个很重要的问题.

(3) 空气、水和土壤中的硝酸盐和亚硝酸盐

1976 年, Tesch 和 Rehg 等用气相色谱法成功地分析了美国 Boulder 区大气飘尘中的硝酸盐. 该地区空气中总飘尘的浓度为 10.5—82.0 微克/米³, 其空气中硝酸根 NO_3^- 浓度为 0.43—2.10 微克/米³, 平均为 1.09 微克/米³. 他们又用带有电子捕获鉴定器的气相色谱 (GC-ECD) 和离子选择电极 (ISE) 测定了 Boulder 区的饮用水中的硝酸盐的浓度. 用 GC-ECD 检测的结果, 饮水中含硝酸盐为 12—51 ppm, 平均为 33 ppm, 用 ISE 测出为 13—52 ppm, 平均为 35 ppm. 但是在饮用水中没有测出亚硝酸根 NO_2^- . 一般的饮用水, 不管是地表水还是地下水, 其硝酸盐的浓度是不大的. 但是, 如果受到污染, 其硝酸盐的

浓度就会增大。据报道，在西德发生硝酸盐中毒地区的饮水中，硝酸态氮(NO_3^- -N)的含量约为 23 ppm。日本 1970 年对北海道饮水中的硝酸盐进行了调查，发现农村井水中超过 10ppm 以上者占 16.6%，由于土壤中大量地存在着水溶性的硝酸盐和亚硝酸盐，因此，饮用水或多或少会受到污染。

对英国若干条河流的调查说明，河水中硝酸盐浓度的升高，主要是由于施用化肥的农田排水所致。湖泊、河流中藻类繁殖，婴儿患正铁血蛋白血症以及可能还有胃溃疡病因，都往往归咎于硝酸盐的存在。由于担心饮水中硝酸盐浓度的增加，甚至不敢在耕地上增加化肥施用量。英国皇家环境污染委员会正在研究农业对饮水中硝酸盐浓度的影响。关于饮水中硝酸盐的浓度标准，世界卫生组织 (WHO) 1970 年建议 NO_3^- -N/浓度应低于 11.3 毫克/升，认为 11.3—22.6 毫克/升是“可以接受的”，超过 22.6 毫克/升是不可接受的。在日本、美国和其它一些国家阈限值为 10 和 20 毫克/升。

由于耕地上大量施用化肥，或者进行工业污水灌溉，使土壤受到污染，以及很多含氮的有机物和无机物由于微生物的作用，在土壤里腐烂生成硝酸盐或者被还原为亚硝酸盐，因此，土壤中都普遍地存在着一定数量的硝酸盐和亚硝酸盐。

硝酸盐、亚硝酸盐

对环境的污染及危害

硝酸盐、亚硝酸盐是普遍地分布于环境中的化合物。硝酸盐的存在，它本身对人类并没有太大的危害，而亚硝酸盐则不然，如果它污染了人类环境，那将要造成很大的危害。我们已经知道，很多细菌能将硝酸盐还原为亚硝酸盐，因此，人类环境介质中，如果过多地存在着硝酸盐，那也会对人类的健康造成不同程度的危害。亚硝酸盐对人类的危害，

主要是两个方面。即亚硝酸盐从不同的渠道进入体内，在血液中产生正铁血蛋白血症；另一方面，亚硝酸盐能和二级胺、三级胺作用，生成具有强烈致癌性的一类 N-亚硝基化合物。

(1) 正铁血蛋白血症

(*methemoglobinemia*):

亚硝酸盐具有强烈的毒性作用。经试验指出，小鼠的一次致死量为 200—300 毫克/公斤。如果亚硝酸盐进入体内，会导致患正铁血蛋白血症，其原因是由于血液中的血红蛋白的成分羟基血红素 (hematin) 同亚硝酸起作用，生成亚硝基血红蛋白 (nitrosohemoglobin)，也就是血红蛋白中的铁离子由二价态被氧化为三价态，血红蛋白转变成了正铁血蛋白，它对人体的危害是在氧分压低的组织中不能释放出氧来，因而造成血液中氧的输送短缺。因此，当血液中正铁血蛋白的含量增加时，就会出现缺氧状态。如果血液中正铁血蛋白占血红蛋白的 80—90% 时，就会致死。另外，有时虽然未达到致死量，但正在妊娠期的妇女患有正铁血蛋白血症，也有可能导胎胎儿缺氧死亡或流产。婴儿的血红蛋白较成年人来说，更为敏感，而易于氧化为正铁血蛋白。1945 年，Comly 发现被大肠杆菌污染的井水含 NO_3^- -N 量为 90—140 毫克/升，使两个儿童患正铁血蛋白血症。因此，Comly 建议供儿童饮用的水， NO_3^- -N 含量不应超过 10 毫克/升，至多为 20 毫克/升。有人指出，婴儿胃中的胃酸低，更易于使硝酸盐还原为亚硝酸盐，当饮水中硝酸盐含量超过 23ppm 时，就有可能引起硝酸盐中毒。在硝酸盐中毒的人群中，绝大部分是三个月以下的婴儿。

硝酸盐还原为亚硝酸盐，不仅对人有中毒的危害作用，而且还可以使动物中毒，特别是对于诸如牛、羊这类反刍动物的危害性更大。这是由于反刍动物为反复胃，胃内栖息着的微生物容易将草里的硝酸盐还原为亚硝酸盐而使动物中毒。据日本不完全统计：从

进剂的上空,检测出空气里含有0.012—0.96ppb 二甲基亚硝胺。据推测,可能是由于生产火箭推进剂的工厂放出的胺类化合物同空气中的氮氧化物作用,被亚硝基化生成了亚硝胺。

亚硝胺是已知的最强的一类化学致癌物。自从1956年, Magee 发表关于二甲基亚硝胺致癌的第一篇报告以来,对120多种亚硝胺进行了动物诱癌实验,发现其中约90种具有很强的致癌性。亚硝胺能诱发试验动物产生肝、肺、肾、胃、胰、食道、膀胱、脑以及其它器官的肿瘤。亚硝胺的致癌效能随它的化学结构不同而有差别。有些亚硝胺的致癌性甚至超过黄曲霉毒素 B₁ 和 G₁。例如,甲基脒亚硝胺一次用量10微克,小鼠非常容易地发生了神经系统的肿瘤。对一组小鼠,投给总量为0.5毫克分子的3,4-二氯哌啶亚硝胺,25周内,全部小鼠由于产生食道肿瘤而死亡。

综上所述,由于硝酸盐、亚硝酸盐对环境的污染而造成的对人类健康的危害,应引起足够的重视。

讨 论

硝酸盐、亚硝酸盐存在于植物、空气、土壤和饮用水中,同时,人类的唾液也是亚硝酸盐的重要来源之一。因此,必须清楚地看到,人类在生活环境中不可能迴避亚硝酸盐。某些亚硝化的胺类化合物是食品的重要组成部分,也是维持生命的重要因素。可以推想,由于硝酸盐和亚硝酸盐对环境的污染而造成的对人类的影响,如人类可能患正铁血红蛋白血症以及亚硝胺在人体内的合成,几乎是难以避免的,特别是作为食品添加剂的硝酸盐和亚硝酸盐,尽快地制定出它们的卫生标准,看来是十分重要的。

一般地说,亚硝胺形成的反应速率与亚硝酸的浓度平方成正比,和非质子化的胺的浓度成正比。当亚硝酸盐的浓度很低的时候,

则反应的继续进行是非常缓慢的。在唾液里的亚硝酸盐比起食品中所含的亚硝酸盐的浓度来说,则是很低的。当唾液中含有10ppm亚硝酸盐时,1小时50毫升的唾液分泌物进入胃里只有0.5毫克的亚硝酸盐。如果人们吃进100克含有100ppm亚硝酸盐的香肠,那么在5分钟之内,就会有10毫克亚硝酸盐进入胃内。

因此,对于添加到食品中的硝酸盐和亚硝酸盐,一些国家的科学家都在努力制订比较合适的卫生标准。例如,美国规定,烹调过的香肠中的亚硝酸盐不得超过100ppm,在罐头里浸渍过的肉不超过125ppm。英国规定,硝酸钠每日允许摄入量为0—5毫克/公斤,亚硝酸钠为0—0.2毫克/公斤。日本规定为105ppm亚硝酸钠。应当指出,这些规定都是相对的。

总之,硝酸盐、亚硝酸盐在自然界的普遍存在和它们在环境卫生学方面的意义,是一个十分重要的问题。

主要参考文献

- [1] Lijinsky, W., *AMBIO*, 5(2), 67(1976).
- [2] 冈部昭二, *化学と生物*, 15(6), 352(1977).
- [3] Magee, P. N., *AMBIO*, 6(2-3), 123(1977).
- [4] Wild, A., *Nature*, 268(5617), 197(1977).
- [5] Fine, D. H., *Nature*, 265(5596), 753(1977).
- [6] 官崎昭, *食品卫生研究*, 27(7), 45(1977).