食管癌高发区水中挥发性 N-亚硝胺分布的初步探讨*

赵玉环　　王玉文
(河北省地理研究所)

自 1956 年 Magee[1] 报道了亚硝胺具有致癌作用后，人们对各种亚硝胺的毒性及致癌作用进行了广泛研究. 经动物实验证明，100 种亚硝胺化合物中有 75% 以上的能诱发癌[2]. 国内也广泛开展了利用 N-亚硝胺饲喂小鼠试验，结果在动物的不同器官引起各种类型的癌变. 应用甲基苄基亚硝胺(MBNA)及肌氨酸乙脂亚硝胺对动物进行诱癌实验已经成功，诱发的食管癌组织与人的食管癌类似. 利用食管癌高发区河北省磁县、涉县的酸菜和饮水饲喂小鼠诱癌实验也取得很大进展[3,4].

鉴于亚硝胺的强烈致癌作用，本文探讨了我国食管癌高发区——河北省磁县及邯郸市部分地区的井水、河水及矿泉水中亚硝胺的分布. 水样测定按文献[5]方法进行.

1. 水中 N-亚硝胺的污染途径

Fine 等人[6]曾指出 DMNA、DENA、N-亚硝基吡咯烷和 N-亚硝基胺基酸可存在于水中，它们可以是自然合成的，也可以是人为排污产物. 在河北省磁县及峰峰矿区，由于近年来硝酸盐化肥的大量使用以及工业排污，使得水中硝酸盐及亚硝酸盐含量增高，当水体呈微酸性时，便有如下反应发生：

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup NH + HNO_2 \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup N-N=O + H_2O$$

此外，在细菌作用下，生物体的腐烂也可直接产生亚硝胺. 由于磁县大多数饮用井不加盖，在一些缺水山区，还饮用窖水**、河水，这些水体经雨水冲刷可带入大量硝酸盐、亚硝酸盐及胺类，这样就为亚硝胺的合成准备了物质条件.

2. 水中亚硝胺分布

在对磁县、峰峰矿区五种类型水(井水、河水、矿层水、泉水、窖水) 28 个水样测定中，有 12 个检出不同种类的亚硝胺. 由于方法灵敏度所限，其它水样的亚硝胺量低于 30×10^{-12} 克/毫升或不存在. 在检出样中 DMNA 最高浓度达 1.41 微克/升(矿层水)，DENA 最高浓度达 0.55 微克/升(井水). 图 1 有 6 个较明显的峰，其中的 2 号峰与标准 DMNA 保留时间相吻合，浓度为 0.99 微克/升. 图 2 有 3 个峰，1 号峰的保留时间与 DENA 相同，浓度为 0.49 微克/升.

根据上述测定结果，作出了磁县及峰峰矿区 N-亚硝胺地理分布图(见图 3).

在美国南巴尔的摩克提斯海湾也曾作过类似的分布图，其 DMNA 含量范围大致为 0.08—3.0 微克/升，与本文有相似之处.

3. 小结

该项工作是通过微型活性碳柱富集、气相色谱分离、氮专用检测器鉴定而测定亚硝

* 本工作得到河北省卫生局肿瘤防治办公室、磁县卫生局肿瘤防治办公室、河北大学傅承光副教授的协助和指导，特致谢意.

** 将雨水经地面流入干井，待缺水时食用.

胺的．笔者曾于 1975—1978 年测定过磁县水样，当时认为可能存在 DMNA 或 DENA，但由于检测器选择性差，干扰物多，没有得以肯定．采用可靠的对氮具选择性的方法来证实过去的工作，只是最近才得以实现．在井水、矿层水、河水中发现含有亚硝胺类物质并作出小面积水体中亚硝胺分布图是我们的首次尝试，可望给癌症病因研究提供一些依据．

测定中尚存在一些未知峰，有待进一步研究证实．

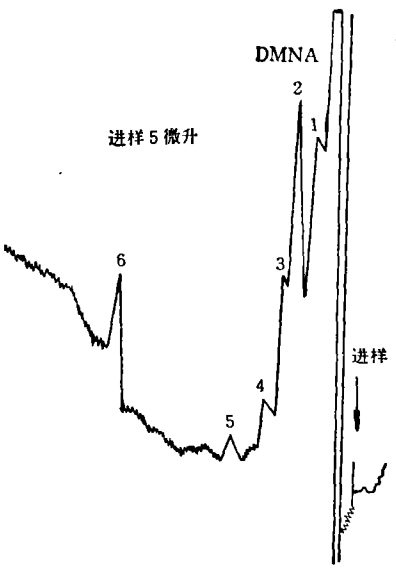

图 1 台庄井水色谱图

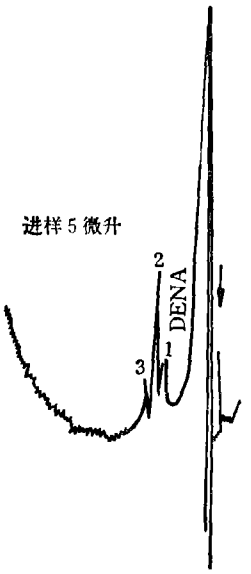

图 2 东城营井水色谱图

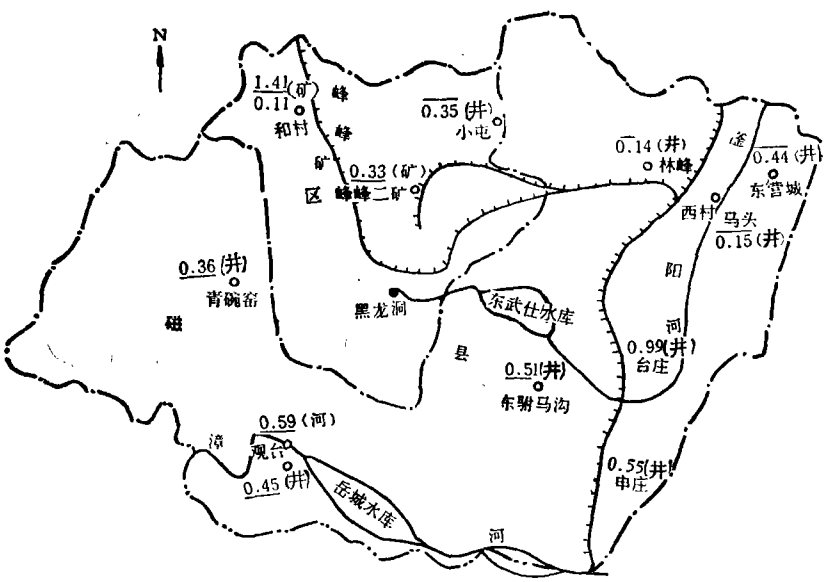

图 3 磁县、峰峰矿区水中 DMNA、DENA地理分布图 $\frac{1.41}{0.11}$(矿) 分子表示 DMNA；分母表示 DENA (μg/l)；(矿)表示水类型

(下转第 48 页)

表 2 灵敏度分析

参 数	u	D	C	b	α	β	a	
改变情况	$+0.2u$	$+0.2D$	$+0.2c$	$+0.2b$	$+\alpha$	$+\beta$	$+0.2a$	不 变
转化速率(%小时$^{-1}$)	1.5	2.3	1.8	1.8	1.0	2.1	2.0	2.0

为 2.3% 小时$^{-1}$,标准偏差 1.1% 小时$^{-1}$.

2.本实验测定二氧化硫和硫酸盐浓度数据的相对误差为 ±10%. 以 1980 年 12月13日数据为例, 当 ΔSO_4^{2-} 分别为 −9.1%、+ 10.3% 时, R 值分别是 1.3% 小时$^{-1}$ 和 2.3 小时$^{-1}$. ΔSO_2 分别为 −10.8%、+7.7% 时, R 值分别为 2.3% 小时$^{-1}$ 和 1.9% 小时$^{-1}$. 不管 ΔSO_4^{2-} 和 ΔSO_2 的标准多么严格, 总可以找到一对 F 和 R 满足此标准, 只不过计算工作量随之大大增加. 所以我们暂定第一、第二条标准为 $\Delta SO_4^{2-} < 5\%$、$\Delta SO_2 < 5\%$. 但是,每一组数据不一定能通过第三条标准, 只有在本文假设条件基本成立时才能通过.

我们没有设第四条标准即二氧化硫的计算值与测量值线性相关在某置信水平显著. 因二氧化硫浓度受监测点附近小污染源的影响较大,与强污染源在市内的地理分布有关, 本模型尚未考虑这些. 而硫酸盐除小部分可以看成是污染源直接排放外, 大部分是在输送过程中经化学反应生成的, 所以可以满足第三条标准.

3.转化速率近似为常数, 不受风速、风向、源强的影响, 但估算 R 时用到这些数值. 为了讨论这些参数的测不准或估计错误对估算 R 的影响,我们用灵敏度分析讨论,将其中一个参数增加 20% 或 100 %, 其它参数不变. 用 1980 年 12 月 13 日 08 时至 10 时的监测数据估算 R, 按改变 R 的大小排队列于表 2. 影响最大的是风速 u, 其次是硫酸盐的监测浓度 D. 二氧化硫的监测浓度 C、市区源强 b 和硫酸盐与二氧化硫从污染源直接排放的比率 α 同等重要. 硫酸盐和二氧化硫去除率之比 β 和郊区源强 a 相对不重要. D、β 增大时 R 增大, u、C、b、a、α 增大时 R 变小.

4.将所有估算的转化速率 R 作为当年的转化速率 R. 经 t 值检验, 在置信水平 95% 时, 各季的转化速率 R_i 与全年的 R 相比, 差异都不显著, 只有冬季在置信水平 90% 时, 差异显著, 且 $\bar{R}_w < \bar{R}$, $\bar{R}_w$ 为 1980 年 12 月估算转化速率 R 的平均值 (1.5% 小时$^{-1}$).

在特定的气象条件下, 近地面层大气中累积的二氧化硫氧化生成硫酸盐. 如果采取某种措施控制了二氧化硫污染, 硫酸盐污染也会得到相应的控制.

参 考 文 献

[1] Eliasson, A. et al., *Atmospheric Environment*, **9**, 427(1975).
[2] 大喜多敏一等,大气污染研究, **10**, 303 (1975) .
[3] 松田八束等,大气污染学会誌, **14**, 71(1979).
[4] Newman, L. et al., *Atmospheric Environment*, **9**, 969(1975).
[5] Newman, L. et al., *Atmospheric Environment*, **9**, 959(1975).
[6] Forrest, J. et al., *Atmospheric Environment*, **11**, 517(1977).
[7] 铁学熙等,环境科学, 3, 8(1979).
[8] Prahm, L. P. et al., *Tellus*, **28**, 355(1976).

(上接第 50 页)

参 考 文 献

[1] Magee, P. N. et al., *Brit. Cancer*, **10**, 114 (1956).
[2] Magee, P. N. et al., *Advanc. Cancer Res.*, **10**, 164(1967).
[3] 新医大病理教研组, 新医药研究, 5, 16(1972).
[4] 张振东等,天津医学肿瘤附刊, **6**(3), 186(1979).
[5] 赵玉环等,化学通报, 2, 25(1982) .
[6] Keith, L. H., Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, p. 255, Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1976.