

• 科技信息综述 •

水体中亚硝酸盐生物毒性和去除的研究进展

周超¹ 高乃云¹ 楚文海¹ 黎雷¹ 张东² 周新宇²

(1 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2 上海城市水资源开发利用国家工程研究中心有限公司, 上海 200082)

摘要 亚硝酸盐广泛存在于水体中, 其剧烈的生物毒性越来越受到人们的关注。总结了亚硝酸盐的毒性机理、水体中亚硝酸盐的生物毒性以及去除研究现状, 并提出了今后饮用水处理中对亚硝酸盐的研究及利用方向。

关键词 水体 亚硝酸盐 生物毒性 去除

Progress of study on biotoxicity and removal of nitrite in water

Zhou Chao¹, Gao Naiyun¹, Chu Wenhai¹, Li Lei¹, Zhang Dong², Zhou Xinyu²

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse,

Tongji University, Shanghai 200092, China; 2 Shanghai Municipal Water Resource Development and Utilization National Engineering Center Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: Nitrite exists generally in water, which has attracted more and more attention because of its strong biotoxicity. Toxicity mechanism, biotoxicity in the waterbody, and removal of nitrite are summarized in details. Some important research fields and trends of nitrite in drinking water treatment in future are also proposed.

Keywords: Water; Nitrite; Biotoxicity; Removal

亚硝酸盐作为生态系统中氮循环的一个自然组成部分, 广泛存在于天然水体中。研究发现^[1], 亚硝酸盐对人类以及动物都有毒害作用, 它在环境中是一种潜在危险物。饮用水是人类摄食亚硝酸盐的主要来源之一^[2], 当人们饮用含有亚硝酸盐的水时, 其就会对人体产生毒害^[3], 长时间饮用甚至导致肝癌和胃癌发病率升高^[4]。

目前, 有关水体中亚硝酸盐去除的研究很少, 但在水体的硝酸盐还原去除中却发现了亚硝酸盐的存在^[5]。研究表明^[6~8], 硝酸盐的转化也是亚硝酸盐的一个来源, 5%~20%的硝酸盐能够转化为亚硝酸盐。王珺等^[9]研究表明, 一定浓度的亚硝酸盐会造

成自然水体富营养化, 过量则会对水源造成污染, 使其不能作为生活饮用水水源, 而采用常规处理工艺又难以有效去除^[10]。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定亚硝酸盐的限值为 1 mg/L^[11]。

1 亚硝酸盐毒性机理

亚硝酸盐具有一定的生物毒性, 食用过量会对人体造成伤害, 其在人胃内酸性条件下可与仲胺反应, 生成强致癌物质亚硝胺^[12]。有资料表明^[13], 亚硝胺是导致食道癌等的致癌物质。一般误食 0.2~0.5 g 即可引起中毒, 摄入 3 g 可能会导致中毒身亡^[14]。

在元素周期表中, 氮元素位于第二周期第 VA 族, 核外电子层最外层有 3 个自由电子, 既可以得电子, 也可以失电子, 所以在不同的物质分子中会呈现出不同的价态, 而在亚硝酸盐分子中氮原子呈现正三价, 很容易被其他物质还原, 具有很强的氧化性,

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家高技术研究发展(863)计划项目(2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)。

因此是强氧化剂。

当其进入人体后,亚硝酸盐会把血液中的低铁血红蛋白氧化成为高铁血红蛋白,而高铁血红蛋白并不像低铁血红蛋白那样具备携带氧的功能,因而导致组织缺氧^[15]。

2 水体中的亚硝酸盐

亚硝酸盐不仅是生态系统中氮循环的一个天然部分,也是水体中的潜在问题,尤其是在水产养殖业中^[16]。有资料显示^[17],亚硝酸盐浓度升高已成为限制水产养殖业发展的主要影响因素,甚至致使水生生物死亡^[18]。水质调查分析显示^[19],天然水体中亚硝酸盐含量一般为 0.1~0.7 mg/L。

2.1 来源

如图 1 所示,水体中的亚硝酸盐主要来自于鱼类饲料,其经鱼类消化系统后,大量氨氮排入水体,在正常条件下氨氮会通过亚硝化细菌转化为亚硝酸盐,然后部分亚硝酸盐通过硝化细菌硝化作用氧化为硝酸盐,而在环境条件发生变化时硝酸盐又会被兼性厌氧细菌还原为亚硝酸盐。因此亚硝酸盐是细菌硝化作用和生态系统脱氮过程的中间产物,也是水体中最常见的污染物^[20]。

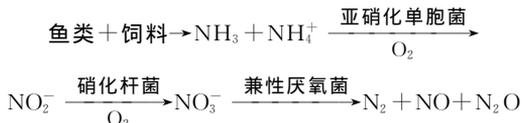


图 1 天然水体中亚硝酸盐的产生

2.2 生物毒性

水体中亚硝酸盐的生物毒性主要体现在其对水生生物的影响。有研究表明^[21],水体中亚硝酸盐浓度(以氮计)低于 0.1 mg/L,其对水生生物不会造成损害;而当浓度为 0.1~0.5 mg/L 时,就会产生中毒症状,如鱼类游动缓慢等;当浓度高于 0.5 mg/L 时,症状明显加重甚至死亡。目前,有关亚硝酸盐对水生生物毒性领域的研究主要集中在急性浓度范围^[1]。为了检测亚硝酸盐对水生生物的毒性作用,国内外有关学者做了大量的试验研究。

彭自然等^[22]利用白对虾幼虾通过改变模拟水体中亚硝酸盐浓度测试了其对水生生物死亡率的影响(见表 1)。试验结果表明,亚硝酸盐最高浓度组试验虾 3 h 出现中毒症状,6 h 后静止仰卧水底,18 h 后 25% 的虾死亡。而较低浓度组试验虾则经历较

表 1 亚硝酸盐对南美白对虾幼虾急性致死死亡率的影响

NO ₂ ⁻ -N /mg/L		14.0	18.3	24.0	31.4	41.1	53.8	70.5
校正死亡率/%	24 h	5.3	15.8	15.8	21.1	21.1	31.6	31.6
	48 h	11.1	22.2	33.3	50.0	61.1	66.7	66.7
	72 h	13.3	40.0	53.3	60.0	73.3	80.0	93.3
	96 h	46.2	61.5	69.2	76.9	84.6	100	100

长时间才出现上述症状,且浓度越高、时间越长,虾出现中毒症状的比例越高。

James 等^[23]试验证明,随着亚硝酸盐浓度的升高,海湾贝的死亡率增大,直到浓度为 800 mg/L 时死亡率达到 100%。

2.3 影响因素

亚硝酸盐生物毒性强弱取决于多种因素^[24],如物种、水质等。近些年研究最多的是水体溶解氧浓度对亚硝酸盐毒性的影响。

李波等^[25]利用黄颡鱼通过改变模拟水体中溶解氧浓度测定其对亚硝酸盐急性毒性的影响。由图 2 可知,在高(10.77 mg/L±0.40 mg/L)、中(6.89 mg/L±0.33 mg/L)和低(3.45 mg/L±0.54 mg/L)溶解氧水平,亚硝酸盐浓度(700 mg/L)的损失率分别为 9.60%、9.10%和 8.03%。亚硝酸盐浓度随时间逐渐降低,并且损失率在高、中和低溶解氧中依次减少。由表 2 知,高溶解氧水平亚硝酸盐对黄颡鱼的 96 h 半致死浓度是低溶解氧水平的 2.54 倍,中溶解氧水平是低溶解氧水平的 1.79 倍。

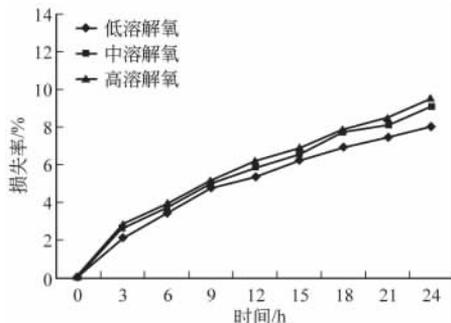


图 2 不同溶解氧条件下亚硝酸盐浓度随时间的变化情况^[25]

Wkonler 等^[26]试验表明,50 mg/L 的 CaCl₂ 能够较好地降低亚硝酸盐的生物毒性。有资料显示^[5],影响亚硝酸盐对水生生物毒性强弱的因素,除了溶解氧,最重要的是水体中的化学成分,尤其是氯化物浓度,亚硝酸盐生物毒性随着氯化物浓度的增

表 2 不同溶解氧水平下亚硝酸盐对黄颡鱼的 LC₅₀ 及 95% 可信区间^[25]

溶解氧水平/mg/L	时间/h	LC ₅₀ /mg/L	95%可信区间/mg/L	安全浓度/mg/L
高溶解氧水平 (10.77±0.40)	24	380.35	325.79~457.77	20.7
	48	302.29	256.43~359.85	
	72	248.02	202.91~297.93	
	96	206.52	164.25~246.23	
中溶解氧水平 (6.89±0.33)	24	281.80	240.52~348.89	14.6
	48	190.20	158.92~228.35	
	72	168.35	138.65~201.90	
	96	145.77	116.77~174.17	
低溶解氧水平 (3.45±0.54)	24	148.99	126.06~183.75	8.1
	48	120.27	100.77~145.14	
	72	101.19	83.28~121.28	
	96	81.33	64.76~96.70	

加而降低。

3 去除研究

饮用水是人类摄食亚硝酸盐的主要来源,因此如何降低饮用水中亚硝酸盐的含量,从而减轻其对人体的毒害成为当务之急。从饮用水水源着手,无疑是降低亚硝酸盐含量的最有效措^[20],据此提出以下 3 条建议:

(1) 物理方法:向水源中投加颗粒或粉末活性炭,吸附去除亚硝酸盐。

(2) 化学方法:如前所述,向水源中投加 CaCl₂,可降低亚硝酸盐毒性;安装加氧设备或向水源中投加化学增氧剂,以促使亚硝酸盐被氧化生成硝酸盐,从而降低亚硝酸盐含量。

(3) 生物方法:向水源中投加光合细菌、硝化细菌等微生物制剂,通过微生物分解亚硝酸盐;培植、种植少量的水生植物,以吸附氨氮等有毒物质。

近年来,国内外有关学者致力于饮用水中亚硝酸盐的去除研究,并取得了一定成果^[27]。饮用水亚硝酸盐的去除分为物理法、化学法和生物法。物理法包括膜分离法和离子交换法,化学法包括氧化法和还原法,而生物法包括厌氧生物处理和好氧生物处理法两种。

3.1 物理法

膜分离法有效利用了膜吸附容量大、吸附和解吸速率快、机械强度高、再生条件温和等优点。尹艳娥等^[10]采用活性炭纤维(ACF)替代 GAC^[28]处理微

污染原水中的亚硝酸盐,最佳去除率高达 90%。

3.2 化学法

3.2.1 氧化法

刘玉林等^[29]研究表明,亚硝酸盐能被 H₂O₂ 有效氧化,在 UV 催化下氧化率显著提高,在浓度较大时共存 NH₃-N 对其氧化有一定促进作用。丁卫等^[30]表示,次氯酸钠能快速有效地去除亚硝酸盐,去除率高达 89.1%;原水配水条件,按有效氯与亚硝酸盐物质的量比 1.5:1 投加次氯酸钠,可将亚硝酸盐完全去除。

3.2.2 还原法

张燕等^[31]对催化还原亚硝酸盐进行试验发现,在催化剂和 H₂ 存在时,亚硝酸盐可被还原为 N₂ 且反应速率较快,但同时也会产生副产物 NH₄⁺。王凡等^[32]研究表明,溶液初始 pH 对亚硝酸盐去除效率影响显著,中性有利于亚硝酸盐去除;低亚硝酸盐质量浓度对其去除率影响较小,浓度较高时,亚硝酸盐还原反应具有一定的滞后性,但反应速率较高。

3.3 生物法

李思敏等^[33]试验表明,生物砂滤池对亚硝酸盐的平均去除率为 89.3%,水温是影响去除效果的主要因素,低温时效果较差;水温相同时,原水亚硝酸盐浓度越高去除率也越高。为保证亚硝酸盐去除效果,应控制水中溶解氧>5 mg/L。王学闯等^[34]研究也表明,水温是影响曝气生物滤池去除亚硝酸盐的

表3 饮用水处理中亚硝酸盐去除方法的优缺点

去除方法		优点	缺点
物理法	膜分离法	适用于小型供水设施	费用高,存在二次污染问题
离子交换法	去除率高、可浓缩回收有用物质、操作控制容易	应用范围受离子交换剂品种、性能、成本的限制	
化学法	氧化法	设备简单、处理费用低	无法将水中的氮彻底去除
还原法	可将亚硝酸根还原为无害的氮气	其反应需在较高温度下进行,运行费用较高,效率较低	
生物法	厌氧和好氧生物处理法	处理有机污染物高效低耗	处理时间长、出水水质差投资大

主要因素。当水温 $>23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,去除效果较好,原水亚硝酸盐浓度越高去除率也越高。黄广文等^[12]研究表明,自来水经生物氧化池处理,亚硝酸盐由 0.3008 mg/L 下降到 0.002 mg/L ,其浓度低于纯净水亚硝酸盐氮的标准($\leq 0.005\text{ mg/L}$)^[35]。

这些方法都可以比较有效地去除饮用水中的亚硝酸盐,但又各自具有不可避免的弊端(见表3)。

由表3可见,今后可在前人研究的基础上,研究工程简单、易操作,且经济成本较低的物理吸附法,考虑将亚硝酸盐回收利用,变废为宝,减少并避免二次污染;改进化学处理方法,使之工业化成为可能;而对于生物处理方法,有必要从分子生物学等方面加强基础研究,科学解析亚硝酸盐的生物降解途径机理,组合形成合理的综合处理工艺流程,以达到从水中彻底消除亚硝酸盐的目的。电极生物膜脱氮^[36]是一种电化学与生物还原联合技术,具有去除效率高、处理效果稳定、易控制等优点^[37]。孙毓铭等^[38]研究表明,电极生物膜法比单纯生物膜法反硝化效率高出 40% ,亚硝酸盐去除率可高达 93% 。

4 结论

亚硝酸盐作为生态系统中氮循环的一个中间产物,广泛存在于天然水体中。饮用水是人类摄食亚硝酸盐的主要来源,由于亚硝酸盐的强氧化性,其对人体具有一定的毒性作用。但是目前,人类对亚硝酸盐毒性的研究主要集中在医学和水产养殖业方面,在饮用水处理方面的研究还很有限。尤其是:①在了解亚硝酸盐生成机理的前提下,进一步研究降低饮用水中亚硝酸盐含量,甚至抑制其生成的方法;②在研究亚硝酸盐生物毒性机理的基础上,深入研究饮用水中亚硝酸盐生物毒性的影响因素和抑制方法;③需要寻找一种更为经济、有效、生态型的亚硝酸盐处理技术或

者组合有效的工艺单元形成合理的综合处理工艺流程;④研究前述3个成果在各种水环境中的普适性;⑤研究将亚硝酸盐有效利用到日常生活中的方法。有研究表明^[39],亚硝酸盐可以用于药物制作,治疗心脏病、脑动脉瘤等与血液有关的疾病。

参考文献

- Jensen F B. Nitrite disrupts multiple physiological functions in aquatic animals. *Comp Biochem Physiol*, 2003, 135: 9~24
- Manassaram D M, Backer L C, Moll D M. A review of nitrates in drinking water: maternal exposure and adverse reproductive and developmental outcomes. *Environ Health Perspect*, 2006, 114: 320~7; 320~327
- Villar D, Schwartz K J, Carson T L, et al. Acute poisoning of cattle by fertilizer-contaminated water. *Vet Hum Toxicol*, 2003, 45: 88~90
- Pintar K D M, Slawson R M. Effect of the temperature and disinfection strategies on ammonia-oxidizing bacteria in abench-scale drinking water distribution system. *Water Research*, 2003, 37(3): 1805~1817
- Kroupova H, Machova J, Piackova V, et al. Effects of subchronic nitrite exposure on rainbow trout. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 71: 813~820
- Thompson B M, Nokes C J, Cressy P J. Intake and risk assessment of nitrate and nitrite from New Zealand foods and drinking water. *Food Addit Contaminants*, 2007, 24(2): 113~121
- Choe S, Luestrand H M, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 335~342
- 李铁龙, 康海彦, 刘海水, 等. 纳米铁的制备及其还原硝酸盐氮的产物与机理. *环境科学*, 2006, 25(3): 294~296
- 王珺, 顾宇飞, 纪东成, 等. 富营养条件下不同形态氮对轮叶黑藻(*Hydrilla verticillata*)的生理影响. *环境科学研究*, 2006, 19(1): 71~79
- 尹艳娥, 胡中华, 沈新强. 生物活性炭纤维对氨氮、亚硝酸盐氮的去除及其优势降解菌的鉴定. *环境科学研究*, 2008, 21(6):

- 197~200
- 11 GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准
 - 12 黄广文, 杨正焱. 生物氧化池去除自来水中氨氮、亚硝酸盐氮效果观察. 中国公共卫生管理, 2007, 23 (4): 391
 - 13 张旭东, 李婧. 某水厂氯化饮用水的致突变性监测. 环境与健康, 1999, 16(3): 127
 - 14 陈颢珠. 实用内科学. 北京: 人民卫生出版社, 2001
 - 15 Greer F R, Shannon M. Infant methemoglobinemia; the role of dietary nitrate in food and water. Pediatrics, 2005, 116: 784~786
 - 16 朱济成. 关于地下水硝酸盐污染成因的探讨. 北京地质, 1995, 2: 20~25
 - 17 Dvorak P. Selected specificity of aquarium fish disease (in Czech). Bull VURH Vodnany, 2004, 40(3): 101~108
 - 18 Svobodova Z, Machova J, Poleszczuk G, et al. Nitrite poisoning of fish in aquaculture facilities with water—recirculating systems; three case studies. Acta Vet Brno, 2005, 74(1): 129~137
 - 19 李家就, 杨文进, 朱建国. 受污染珠江水的生物膜法预处理研究. 给水排水, 1999, 5(70): 8
 - 20 高明辉, 马立保, 葛立安, 等. 亚硝酸盐在水生动物体内的吸收机制及蓄积的影响因素. 南方水产, 2008, 4(4): 73~79
 - 21 姚传付. 养鱼慎防亚硝酸盐. 北京水产, 2006, 11(2): 44
 - 22 彭自然, 臧维玲, 高杨, 等. 氨和亚硝酸盐对凡纳滨对虾幼虾的毒性影响. 上海水产大学学报, 2004, 13(3): 274~278
 - 23 James C, Widman Jr. oJames C, Widman Jr. oShannon L, et al. Toxicity of Un-ionized Ammonia, Nitrite, and Nitrate to Juvenile Bay Scallops, *Argopecten irradians*. Arch Environ Contam Toxicol, 2008, 54: 460~465
 - 24 Stanislava M, Vladimira P, Zdenka S, et al. Comparison of acute nitrite toxicity for various stages of *Danio rerio*. Toxicology Letters, 2008, 180: 190
 - 25 李波, 樊启学, 张磊, 等. 不同溶氧水平下氨氮和亚硝酸盐对黄颡鱼的急性毒性研究. 淡水渔业, 2009, 39(3): 31~35
 - 26 Wkonler H, Ceroke P. 水族箱中的亚硝酸及硝酸. 鱼杂志, 1999, 138: 21~24
 - 27 曹会兰. 亚硝酸盐对人体的危害和预防. 微量元素与健康研究, 2003, 20(2): 57~58
 - 28 周娟娟, 胡中华. 活性炭纤维的微生物固定化方法研究. 中国给水排水, 2005, 21(1): 45~48
 - 29 刘玉林, 何杰, 谢同凤. H₂O₂ 氧化法去除水体中亚硝酸盐和氨的研究. 水处理技术, 2002, 28(2): 118~120
 - 30 丁卫, 胡小芳, 张建国, 等. 次氯酸钠氧化法去除水体中亚硝酸盐的应急技术研究. 供水技术, 2010, 4 (3): 9~13
 - 31 张燕, 陈英旭. 催化还原去除地下水中亚硝酸盐. 中国给水排水, 2002, 18: 9~14
 - 32 王凡, 李俊国, 冯艳平, 等. 氢气还原海绵铁去除水体中亚硝酸盐的研究. 水处理技术, 2010, 36(7): 84~90
 - 33 李思敏, 孟庆梅, 姚宏伟, 等. 生物砂滤池去除亚硝酸盐氮的效果及影响因素分析. 中国给水排水, 2006, 22 (3): 55~57
 - 34 王学闯, 魏晓安, 陆少鸣, 等. 曝气生物滤池去除亚硝酸盐氮的效果及影响因素. 水处理技术, 2007, 33(9): 65~67
 - 35 郑鹏然, 周树南. 食品卫生全书. 北京: 红旗出版社, 1996
 - 36 李勇, 朱又春, 张乐华. 电极生物膜法反硝化脱氮研究进展. 环境科学与技术, 2003, 26 (3): 58~60
 - 37 范彬, 曲久辉, 雷鹏举, 等. 异氧-电极-生物膜联合反应器脱除地下水硝酸盐的研究. 环境科学学报, 2001, 21(3): 257~262
 - 38 孙毓铭, 杜茂安. 电极-生物膜法去除亚硝酸盐氮的试验研究. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2010, 26(1): 26~29
 - 39 杨家澍, 王留成, 李国顺, 等. 水中亚硝酸盐净化处理研究进展. 郑州大学学报, 2002, 23(4): 102~106

○ 通讯处: 200092 上海市杨浦区密云路 528 弄

E-mail: zhouchaolzxm@163.com

收稿日期: 2010-11-04

修回日期: 2011-01-21

我国首个环境技术验证试点项目在浙江富阳展开

环境技术验证 (Environmental Technology Verification, ETV) 是由美国环保署于 1994 年创建的一套通过客观、可靠的数据验证威胁人类健康和环境问题的程序和方法。通过 ETV 验证, 可以定量地了解环保新技术的真实水平, 并以第三方报告的方式向社会展示相关新技术的可行性。

我国首个环境技术验证试点项目——水蚯蚓原位消解污泥技术验证测试在浙江富阳污水处理厂展开。本次 ETV 项目验证的对象是浙江诸暨市菲达宏宇环境发展有限公司研发的水蚯蚓原位消解污泥技术。该技术获得国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目支持, 并已在浙江、湖南等地区的 13 座城市污水处理厂得到广泛应用。该技术的理论基础是通过在城市污水处理厂的曝气池中引入水蚯蚓, 水蚯蚓与活性污泥中的微生物协同进行物质、能量转换, 从而达到净化水质、消解污泥的目的。本次 ETV 验证, 是由环境保护部牵头, 中国环境科学学会联合清华大学、浙江清华长三角研究院, 以及其他相关环境部门联合启动的我国首个 ETV 验证项目。相信这一举动将大力推动我国新技术、新产品的产业化链条的高效发展。

(通讯员 范举红)