

Katedra i Zakład Higieny. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Zbigniew Borzęcki

Małgorzata GRABEK

Związki azotu i ich udział w skażeniu środowiska

Nitrogen Compounds and Their Share in Contamination of Environment

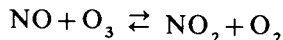
WSTĘP

Skażenie środowiska naturalnego człowieka spowodowane jest przede wszystkim rozwojem przemysłu, motoryzacji i intensyfikacją produkcji roślinnej. Ogromny udział w postępującym procesie degradacji przyrody mają związki azotu. Szczególne zagrożenie dla zdrowia człowieka i zwierząt stanowi kumulacja w środowisku i w organizmie utlenionych form azotu, do których należą azotany i azotyny. Następstwa gromadzenia się nadmiernych ilości tych związków w powietrzu, glebie, wodzie i żywności ujawniają się szczególnie wyraźnie w rejonach zanieczyszczonych przez przemysł azotowy.

ZWIĄZKI AZOTU W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Związki azotu, które występują w powietrzu atmosferycznym to przede wszystkim jego tlenki. Wytwarzane są w dużych ilościach w sposób naturalny przez bakterie, działalność wulkanów oraz na skutek wyładowań elektrycznych. Ilości powstające w wyniku działalności człowieka są stosunkowo niewielkie, ale mogą oddziaływać niekorzystnie zwłaszcza podczas ich koncentracji nad wielkimi obszarami miejskimi.

Tlenki azotu tworzą się w wyniku prostej reakcji między azotem i tlenem we wszystkich procesach spalania, nie wyłączając pojazdów mechanicznych. Emitowane do atmosfery odgrywają ważną rolę w reakcjach fotochemicznych:



Możliwe jest, że w nocy reakcja ta zachodzi do końca, ozon zanika, a w atmosferze występuje w przewadze tlenek i dwutlenek azotu. W ciągu dnia równowaga tej reakcji przesunęła się na korzyść tworzenia ozonu (9). Zarówno

ozon, jak i NO_2 określane są mianem utleniaczy fotochemicznych i ich stężenia muszą być starannie kontrolowane (10).

Średnie stężenie tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym w miastach wynosi 90 mg/m^3 , a w wielkich miastach może sięgać 100 mg/m^3 . Tlenki azotu pobierane przez człowieka z powietrza drogą oddechową ulegają przekształceniu w organizmie w jon azotanowy. Przyjmując, że człowiek codziennie wdycha i wydycha średnio ok. 20 m^3 powietrza i stężenie tlenków azotu wynosi 90 mg/m^3 , to do organizmu dostaje się $2,3 \text{ mg}$ azotanów i $0,7 \text{ mg}$ azotynów. Oprócz tego palacze dostarczają organizmowi wraz z wypaleniem jednego papierosa $0,51 \text{ mg}$ tlenków azotu i 1 mg azotanów (11).

UDZIAŁ ZWIĄZKÓW AZOTU W SKAŻENIU WÓD

Zanieczyszczenie wód naturalnych związkami azotowymi spowodowane jest przede wszystkim wypłukiwaniem nawozów mineralnych z gleby oraz usuwaniem ścieków przemysłowych do rzek. Polska Norma dopuszcza najwyższe stężenie azotu azotanowego w wodzie do 10 mg/l .

W latach 1983—1988 badano w Polsce wody powierzchniowe i podziemne południowo-wschodniej części woj. szczecińskiego. W trakcie badań nie stwierdzono przekroczenia normy stężenia azotu azotanowego. Jeżeli chodzi o azotyny, to wykryto je w $82,3\%$ badanych próbek wód powierzchniowych i $48,28\%$ próbek wód komunalnych. Badano również stężenie jonów amonowych, które dla wód powierzchniowych mieściło się w granicach $0,07$ — $0,87 \text{ mg/l}$ (norma dopuszcza $0,5 \text{ mg/l}$), a dla wód komunalnych $0,08$ — $0,68 \text{ mg/l}$ (4). Natomiast badania wód studziennych w całej Polsce wykazały, że 78% studni zawiera wodę, w której ilość azotanów przekracza poziom 10 mg/l azotu azotanowego, a 37% przekracza poziom 20 mg/l . Są to wyniki mówiące o konieczności zmiany istniejącego stanu czystości wód naturalnych.

OBECNOŚĆ ZWIĄZKÓW AZOTU W GLEBIE

Przyczyną przeazotowania gleby jest głównie nawożenie mineralne nawozami azotowymi i organicznymi oraz skażenie środowiska związkami azotu w wyniku działalności zakładów azotowych na danym terenie.

Przykład stanowią Zakłady Azotowe w Puławach emitujące rocznie do środowiska: $7,7$ — $9,0 \text{ t}$ amoniaku, $2,6$ — $2,8 \text{ t}$ pyłu azotanu amonu, 21 t pyłu siarczanu amonu, $1,4 \text{ t}$ pyłu mocznika, $8,0$ — $11,0 \text{ t}$ pyłu melaniny, $17,6$ — $19,4 \text{ t}$ tlenku azotu w przeliczeniu na N_2O_5 (2). Oprócz tego w rejonie Puław stosuje się systematyczne nawożenie użytków rolnych nawozami azotowymi. Zużycie nawozów w latach 1986—1987 wynosiło odpowiednio w gminie Żyrzyn $59,1$

i 64,5 kg/ha, a w gminie Janowiec 75 i 79 kg/ha. (2). W związku z tym w miejscowościach położonych w strefie bezpośredniego oddziaływania Zakładów Azotowych narażenie mieszkańców na azotany jest większe niż poza tą strefą.

ZWIĄZKI AZOTU W ŻYWNOŚCI

W związku z wysoką zawartością związków azotowych w otaczającym środowisku coraz częściej wykrywa się zwiększoną ich zawartość również w żywności, co przedstawia schemat:



Największy stopień kumulacji związków azotowych obserwuje się w jadalnych częściach roślin. Do roślin uprawnych zawierających duże ilości azotanów należą: szpinak, sałata, kapusta, buraki, pietruszka. Według badań przeprowadzonych w USA, aż 80% azotanów pobieranych przez człowieka pochodzi z warzyw (11).

Badania dotyczące zawartości azotanów i azotynów w racjach pokarmowych młodzieży, dzieci i niemowląt wykazały, że narażenie na te związki jest ogromne (8). W konserwach warzywno-mięsnych dla niemowląt i dzieci dopuszczalny poziom azotanów wynosi 150 mg KNO_3/kg , azotynów zaś 1 mg NaNO_2/kg . Dla soków owocowo-warzywnych i owocowych dla dzieci od drugiego miesiąca życia poziom azotanów nie może być wyższy niż odpowiednio 250 i 150 mg/kg (8).

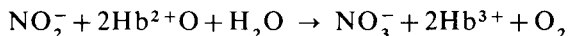
Poza bezpośrednim wpływem na organizm ludzki azotany i azotyny wpływają ujemnie na wartość odżywczą wielu produktów, powodując rozkład witamin A, C, karotenów i witamin z grupy B.

Innymi związkami azotu obecnymi w żywności są nitrozoaminy. Najwięcej wykryto ich w wędzonych rybach, mleku w proszku i mieszankach mlecznych dla niemowląt (5).

WPLYW ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH NA ORGANIZM CZŁOWIEKA

Omawiając udział związków azotowych w skażeniu środowiska należy wspomnieć o ich szkodliwym wpływie na organizm człowieka. Utlenione formy azotu, a więc azotany i azotyny są szczególnie niebezpieczne dla niemowląt i dzieci.

U podstawy ostrych zatruć leży przemiana azotanów na azotyny i następnie hemoglobiny na methemoglobinę:



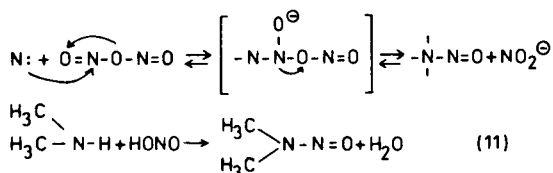
Dopuszczalna ilość methemoglobiny we krwi wynosi 1%. Objawy zatrucia występują przy 5% methemoglobiny we krwi. Są to: zaczerwienienie twarzy i powłok skórnych, a w ciężkich przypadkach sinica spowodowana obecnością methemoglobiny we krwi i porażeniem układu krążenia. Obserwuje się również rozszerzenie obwodowych naczyń tętniczych, spadek tętniczego ciśnienia krwi. Inne objawy, które mogą towarzyszyć zatruciu to: biegunka, wymioty, bóle głowy, drgawki. Przy 70% methemoglobiny we krwi następuje zgon z objawami uduszenia (3).

Małe dzieci najczęściej zatrują się azotynami bądź azotanami obecnymi w wodzie. Opisano również przypadki zatruc niemowląt 2- i 3-miesięcznych po spożyciu szpinaku. Stwierdzono także związek między methemoglobinemią u dziecka a spożyciem soku z marchwi (6, 12). Poza żywnością przyczyną methemoglobinemii może być bliskie sąsiedztwo zakładów azotowych.

Szczególne narażenie niemowląt na działanie azotanów związane jest z obecnością hemoglobiny płodowej, która łatwiej ulega przemianie na methemoglobinę. Dlatego okresem większej wrażliwości na niekorzystne działanie azotanów i azotynów jest ciąża. Spożywanie ich w tym okresie stanowi zagrożenie dla normalnego rozwoju płodu w związku z pokonywaniem przez te związki bariery krew—łożysko.

Innym objawem toksycznego działania azotynów jest niedokrwistość związana z ich toksycznym wpływem na krwinki czerwone. Oprócz tego azotyny zmniejszają zawartość witaminy A, szczególnie w wątrobie, co w konsekwencji wpływa na procesy przemian białkowych. Ponadto w ostatnich latach ukazały się doniesienia o związku między ilością pobieranych z pożywieniem azotanów i azotynów a zachorowalnością na raka żołądka (3).

Wiąże się to z tym, że azotany i azotyny biorą udział w tworzeniu się związków nitrozowych o silnym działaniu nowotworowym. Reakcja nitrozowania jest katalizowana przez jony Cl^- , SCN^- i Br^- , które obecne są w treści żołądkowej, i ma następujący przebieg:



Poza tym nitrozoaminy zawarte w żywności dostają się do organizmu i działają uszkadzająco na nerki i płuca. Niekorzystnemu działaniu nitrozwiąz-

ków zapobiegają antyoksydanty, do których należą witaminy C i E oraz pierwiastki: selen, kobalt, magnez, wapń i cynk. Dlatego ważne jest, aby dieta osób narażonych na działanie związków azotu zawierała zwiększoną ilość wyżej wymienionych składników (11).

W związku z wzrastającym skażeniem środowiska związkami azotu oraz świadomością o ich toksyczności celowe jest zastanowienie się nad znalezieniem sposobu zmniejszenia narażenia człowieka na ich działanie. Główne zadania to zapobieganie nadmiarowi nawozów w glebie, ochrona wód naturalnych, ograniczenie emitowania związków azotowych przez zakłady azotowe i zanieczyszczania środowiska spalinami samochodowymi oraz ustalenie bezpiecznych norm związków azotowych w żywności.

PIŚMIENNICTWO

1. Bilczuk L.: Wpływ przedłużonego podawania azotynu sodu na organizm szczura. Roczn. PZH 27, 269, 1976.
2. Bilczuk L., Gołacka R.: Zawartość azotanów i azotynów w wybranych warzywach i ziemniakach uprawianych w rejonie Puław. Roczn. PZH 42, 255, 1991.
3. Bogdanik T.: Toksykologia kliniczna. PZWL, Warszawa 1988.
4. Gałamon T., Stańkowska-Walczak D., Cieszyński O.: Oznaczanie wybranych pestycydów, azotanów, jonów amonowych, siarczanów, chlorków i mocznika w wodach powierzchniowych i podziemnych. Część 7. Roczn. PZH 42, 149, 1991.
5. Gajewska R., Nabrzyski M., Ganowiak Z.: Azotany i azotyny w rybach morskich i ich przetworach oraz w soli kuchennej. Roczn. PZH 39, 186, 1988.
6. Gasiński J.: Wpływ związków azotowych zawartych w wodzie studziennej na organizm dziecięcy. *Pediatrics Pol.* 46, nr 1, 1971.
7. Henke J., Piotrowski J.: Biochemiczne podstawy toksykologii. PZWL, Warszawa 1984.
8. Karłowski K.: Azotany w warzywach — propozycje limitowania w Polsce. Roczn. PZH 1, 42, 1990.
9. Kryteria zdrowotne środowiska. T. 4. Tlenki azotu. PZWL, Warszawa 1983.
10. Kryteria zdrowotne środowiska. T. 7. Utleniacze fotochemiczne. PZWL, Warszawa 1986.
11. Szponar L., Kierzkowska E.: Azotany i azotyny w środowisku oraz ich wpływ na zdrowie człowieka. *Post. Hig. i Med. Dośw.* 44, 327, 1990.
12. Urbanek B., Nikonorow M.: Toksykologia żywności. PZWL, Warszawa 1984.

Otrzymano 1993.12.16.

SUMMARY

Nitrogen compounds occur in excess in the air, water, soil and food, which unfavourably affects human's health, causing a number of diseases. Toxic effect of nitrates and nitrites ought to be mentioned here in the first place. Nitrates and nitrites cause intoxications, specially of infants and of children, manifesting themselves by methemoglobinemia, anaemia and decreased content of vitamin A in the liver. Besides, nitrates and nitrites participate in the formation of strong nitrosic carcinogenic compounds, which may lead to stomach cancer. Due to big harmfulness of nitrogen compounds one should strive after lowering, minimizing their presence in the environment.

