亚硝酸钠：亦正亦邪的多面手

靳伟良^{1,†}, 汪晶^{2,†}, 朱莉娜^{1,*}, 孔德明^{2,*}

¹ 天津大学理学院化学化工实验教学中心, 天津 300354

² 南开大学化学学院, 天津 300071

摘要: 亚硝酸钠是肉制品生产中最常使用的一种食品添加剂, 本身却有中强毒性。同时又在化工、医药、纺织、机械等行业有着重要的用途。本文以情景剧的形式向读者介绍了亚硝酸钠的制备、性质和用途。

关键词: 亚硝酸钠; 制备; 性质; 用途

中图分类号: G64; O6

Sodium Nitrite: An All-Rounder with Good and Evil

Weiliang Jin^{1,†}, Jing Wang^{2,†}, Lina Zhu^{1,*}, Deming Kong^{2,*}

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry & Chemical Engineering Education, College of Science, Tianjin University, Tianjin 300354, China.

² Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: Sodium nitrite is the most commonly used food additive in the production of meat products. It has moderately strong toxicity. It has important applications in chemical, pharmaceutical, textile, machinery and other industries. This paper introduces the preparation, properties and applications of sodium nitrite in the form of sitcom.

Key Words: Sodium nitrite; Preparation; Property; Application

化工产品协会年度颁奖大会已然接近尾声, 压轴颁发的最佳多面手大奖引起了人们的广泛关注, 氯化钠和氰化钠都是这一奖项的热门人选。这份年度大奖究竟会花落谁家呢? 大家都在拭目以待。

卖报小哥(手里挥舞着报纸在街上一边奔走一边大声宣扬): “号外, 号外! 爆冷了, 此次化工产品协会的年度最佳多面手大奖竟然被亚硝酸钠摘得!”

氯化钠(神情错愕的问号脸, 表情渐渐变愤怒): “什么? 小哥你先等等! 我有没有听错? 这个奖项绝对有黑幕! 大家都来评评理, 我食盐氯化钠作为‘百味之王’为人类饮食做出那么大贡献。人类的医疗健康也离不开我, 医用生理盐水就是我的质量浓度为0.9%的水溶液。就连工业上重要的氯碱工业和生产活泼金属钠都是以我为原料, 我为化工生产也做出了巨大贡献。这一年来我兢兢业业、任劳任怨, 在这么多领域为人类默默奉献着, 凭什么我正儿八经的食盐没得奖, 反而让这个经常冒充我的工业盐抢走了? 难道这届评委在评审打分时在看东京奥运会的体操比赛嘛! 好气啊! 简直太不公平了, 大家都来评评理。”

氯化钠越说越激动, 嗓门也越来越大, 吸引了不少路人驻足观看。

收稿: 2021-07-31; 录用: 2021-09-10; 网络发表: 2021-09-27

[†]共同第一作者, 对本文具有相同贡献

^{*}通讯作者, Emails: linazhu@tju.edu.cn (朱莉娜); kongdem@nankai.edu.cn (孔德明)

基金资助: 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室资助课题(2020-hjyzfp-001)

路人甲(职业不详, 拍了拍氯化钠的肩膀, 语气略带安慰地说道): “食盐大哥, 您消消火。要说这小子确实长得像您, 味道像您, 可冒充您可真不是它的本意, 都是一些不法商贩为了牟利丧了良心才干的缺德事。这不, 它也是易溶于水、有咸味的白色粉末, 但身价可比您低多了, 用它冒充您有利可图呀。还有一些不懂化学的菜鸟, 只知道这小子是防腐剂, 却不知道它有毒, 为了延长食品保质期, 随意过量添加, 这不就容易出事了嘛, 把这小子在食品行业的名声都给搞臭了。唉, 各行各业没点化学知识可真不行, 害人害己呀!”

路人乙(一名化工从业者, 在旁边看了半天热闹): “是呀, 这家伙便宜着呢, 是硝酸生产中的副产品。工业上生产硝酸时排出的尾气中含有大量的一氧化氮和二氧化氮, 只需要用纯碱(Na_2CO_3)或烧碱(NaOH)溶液吸收这些尾气, 就能得到它与硝酸钠的中和液。再经过蒸发、结晶等操作, 利用二者在水中的溶解度不同, 分离后就能得到质高价廉的成品。唉, 谁让人家是伴随着解决环保问题而生的呢, 我们只有羡慕眼红的份啦^[1]。”

氯化钠(此时依然十分气愤): “哼, 这个剧毒无耻的廉价冒牌货! 我才不屑与这么low的人为伍呢!”

路人甲: “食盐大哥, 您先冷静冷静, 保持风度呀! 有毒和剧毒还是有很大区别的。这小子虽然有毒, 但却不属于剧毒化合物。经口摄入的有毒物质的半数致死量 LD_{50} 值的界定值是 $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 剧毒品的经口摄入界定值是 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而亚硝酸钠的 LD_{50} 值只有 $85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (这个数值是针对大鼠经口服实验的)。因此它只是有毒物, 却不属于剧毒物。不过在食品行业还是不能轻易放弃对它的警惕, 医生也说过, 人们如果一次吃它 $0.3\text{--}0.5 \text{ g}$ 就会引起中毒, 超过 3 g 时, 甚至可能会直接挂掉^[2,3]!”

氯化钠(此时已经消气了许多, 语气渐渐变平和): “哎呀, 原来是这样啊, 那它也是够毒辣的。它究竟是用啥手段把人毒倒的嘞?”

路人丙(一名从业十年的化学老师, 忍不住凑上前来上几句): “这个我知道, 亚硝酸钠身体中的氮元素是+3价, 处于氮元素的中间价态, 既是一种强氧化剂, 也是一种还原剂。一旦它溶于水进入人体的血液后, 就会将人体血红蛋白(hemoglobin, Hb)氧化为高铁血红蛋白(methemoglobin, metHb), 这个过程中主要的化学反应如下^[4]:

人体血红蛋白主要由亚铁血红蛋白组成, 它可是大家公认的工作效率最高的输氧机器。里面的亚铁离子可以结合氧气, 是这台机器发挥携氧功能的重要部件。当这个重要部件被亚硝酸根氧化成三价铁离子后, 亚铁血红蛋白就会变成高铁血红蛋白, 从而失去了与氧的结合-解离能力, 这台机器不再具有运输氧的功能。如果体内的高铁血红蛋白含量超过一定比例时, 就会导致组织缺氧而中毒。”

氯化钠(皱了皱眉头, 语气略带疑惑): “那人们还把它当作食品添加剂放到食品中? 毒药是这么好吃的吗? 这些愚蠢的人类!”

路人丙: “要不不说它是多面手呢! 它可是一个以一顶多的狠角色。人们把它加入食品中是为了腌制肉食类食品的防腐、着色和抗氧化。它可以与肌肉中的乳酸作用, 产生游离的亚硝酸。亚硝酸不稳定又分解产生NO, 二者都具有强烈的抑菌作用, 可以有效地抑制肉毒芽孢杆菌, 大大延长肉类食品的保质期; 同时NO还可以与肌红蛋白结合形成对热稳定且色泽鲜红的亚硝基肌红蛋白, 达到增色的效果。另外, 亚硝酸钠本身具有的还原性又使它抑制肉制品中的脂肪颗粒的自动氧化过程, 减少肉制品脂肪氧化味的产生, 保证肉制品的风味。亚硝酸钠虽然有毒性, 但却能同时发挥这么多功效, 人们对它是又爱又恨。目前还没能找到它的完全替代品, 说这么多, 好费劲, 直接看下面这

串反应式吧^[5]!”

路人丙(出于职业习惯, 开始说教起来): “食盐老哥, 我知道你没获奖心里难受, 但我们应该用客观的眼光去看待亚硝酸钠的贡献。在我们化学界, 不分剂量只谈毒性就是要流氓嘛。要知道物质的毒性可都和其剂量密切相关, 只要在使用时严格按照国家标准控制它在食品中的添加量, 就能够保证其在发挥防腐、增色、增鲜作用的同时保证食品安全。另外, 人体本身有完善的代谢系统, 即使亚硝酸钠通过食物被人们摄入体内, 其中的一部分仍可以通过肝脏代谢并随尿排出。所以不要对它太大的偏见, 我觉得它得这个奖还是实至名归的。”

氯化钠(似乎有所顿悟): “哦, 但好像听说致癌有它一号?”

路人丙: “误会呀。外面都传言亚硝酸钠是致癌物质, 但事实上它并不是致癌物质, 致癌的是亚硝胺, 它就是当了背锅侠, 只因名字太相近, 就无辜躺枪啦。其实它本质上还……”

路人乙(有些不认可路人丙刚才的发言, 直接开口打断): “这家伙就真地无辜嘛? 大家注意了, 事情并不是那么简单。仲胺与亚硝酸在低温下能够反应生成N-亚硝基胺, 即亚硝胺, 就是你说的这种被公认为具有强致癌性的物质。请看下面这个反应:

在酸性条件下, 亚硝酸钠能助纣为虐地将仲胺转变成致癌的亚硝胺。在人体摄入过量或者缺乏维生素C等情况下, 它会在胃里的酸性环境下跟蛋白质中的胺反应生成亚硝胺^[2]。因此大家在日常饮食中要注意切勿过量摄入亚硝酸钠, 平时要少吃含有亚硝酸钠的腌肉等食物。”

路人丙(频频点头): “说的对! 少吃为佳。”

氯化钠(语气里仍有一丝不甘): “民以食为天, 它不过是一种食品添加剂罢了, 我可是‘百味之王’, 获得多面手的荣誉是不是太抬举它了? 难道它在其他行业也有什么重大贡献?”

(似乎是问到了这位化工从业者的最擅长的职业领域, 路人乙开始滔滔不绝地给在场的几个人科普起来。)

路人乙: “还真是让你问对了! 这家伙不仅在食品行业拥有一席之地, 还是有机合成工业中重要的亚硝化反应试剂。它可以参与亚硝化反应, 向有机物分子中的碳或氮原子上引入亚硝基(-NO)用于制备亚硝基化合物。亚硝基化合物一向以多面而闻名, 可进行还原、氧化、缩合、加成等反应, 是制备各类中间体的重要原料。咱们都知道亚硝化反应中起亚硝化作用的是由亚硝酸产生的亚硝酰正离子NO⁺。但在实际反应中大多使用它和盐酸作为亚硝化试剂, 这是因为亚硝酸不稳定, 典型的反应如下所示:

上面我刚说过的生成亚硝胺的反应也属于亚硝化反应。”

路人乙(摆出一副资深专家范儿): “另外不知食盐兄可否听说过重氮化反应, 就是一级胺与亚硝酸在低温下作用生成重氮盐(diazonium salt)的那个反应。亚硝酸钠还是个重要的重氮化试剂呢, 有机合成中一般使用亚硝酸钠与过量的无机酸用以提供亚硝酸。值得一提的是, 脂肪族重氮盐很不稳定, 能迅速自发分解; 但芳香族重氮盐较为稳定, 看下面这个反应通式。”

路人乙: “重氮盐在人们眼中可是个珍宝, 它的活性高, 可以进行多种反应, 常被用于制备各种有机化合物, 特别是偶氮染料。爱屋及乌嘛! 因此亚硝酸钠被广泛用于染料和有机合成工业, 身价地位自然就水涨船高啦。”

路人甲: “这个我也有了解。就是基于你说的这种重氮化反应, 这小子还被用于药物分析和医

学检测中。亚硝酸钠滴定法是药物分析中的经典方法，用来分析医药或农药中的芳伯氨基化合物的含量^[6,7]；利用亚硝酸钠作为检测试剂的重氮法，还是肝功能试验中测定血清胆红素的重要方法之一呢^[8]。”

路人乙(提高语气):“我再补充一下，亚硝酸钠还有一种阳极型缓蚀剂，在机械行业也有不小的用途！亚硝酸钠在金属表面与金属反应使金属表面形成一层致密的氧化膜，这层保护罩阻碍了内层金属离子化，抑制了电化学阳极反应，从而减缓了金属的电化学腐蚀，因此被广泛用于机械行业防止多种金属的腐蚀。不过菜鸟新手们在使用它时可要注意了，如果用量不足导致浓度太低，它不但不能起到缓蚀作用，反而会使金属加速腐蚀^[9]。所以从这个角度来说，亚硝酸钠是亦正亦邪呀。”

卖报小哥:“是呀，是呀，大家都来看看报纸上化工产品协会给它的颁奖词，上面的这些用途都提到了，还给它配了一张海报呢(图1)。除了这些，评委们还夸它被用作织物的媒染剂、漂白剂，橡胶助剂，金属的热处理剂，混凝土的防冻剂，制备其他亚硝酸盐等，是一种用途广泛的基础无机化工中间体^[10]。”

图1 亦正亦邪的多面手——亚硝酸钠

氯化钠(恍然大悟):“哦哦，看来我这小老弟当选为多面手还真是当之无愧呀！今天我请客，咱们必须找它喝上一杯庆祝庆祝。”

卖报小哥、路人甲、乙、丙:“走，走，一起去，庆祝庆祝，咱们一起喝一杯！”

参 考 文 献

- [1] 韩钢铸. 化肥工业, **1987**, No. 1, 21.
- [2] 曹会兰. 微量元素与健康研究, **2003**, 20 (2), 57.
- [3] 日常饮食中的亚硝酸盐安全吗. [2021-06-19]. https://epaper.gmw.cn/wzb/html/2021-06/19/nw.D110000wzb_20210619_5-04.htm
- [4] Cambal, L. K.; Weitz, A. C.; Li, H. H.; Zhang, Y.; Zheng, X.; Pearce, L. L.; Peterson, J. *Chem. Res. Toxicol.* **2013**, 26 (5), 828.
- [5] 黄娟, 贾旭. 肉类工业, **2018**, No. 3, 41.
- [6] 张清慎. 药学通报, **1964**, 10 (11), 514.
- [7] 田秋兰. 农药科学与管理, **1981**, No. 2, 11.
- [8] Chan, K. M.; Scott, M. G.; Wu, T. W.; Clouse, R. E.; Calvin, D. R.; Koenig, J.; Lichti, D. A.; Ladenson, J. H. *Clin. Chem.* **1985**, 31 (9), 1560.
- [9] 第四航务工程局科研所. 水运工程, **1979**, No. 7, 11.
- [10] 梁恩堂. 贵州化工, **1998**, No. 1, 44.