

沸石对于亚硝胺的选择性强吸附

朱建华 沈彬 王英 严冬

(南京大学化学化工学院化学系, 南京 210093. Email: jhzh@netra.nju.edu.cn)

亚硝胺是强化学致癌物, 含有一N—N=O 官能团, 其结构式为: $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} \text{N—N=O}$, $R^1 = R^2$

时, 为对称性亚硝胺; $R^1 \neq R^2$ 时, 为不对称性亚硝胺; R^1 和 R^2 成闭合环状时, 被称为环状亚硝胺。亚硝胺有强突变异性并能够通过胎盘遗传^[1], 几乎在动物所有的脏器和组织都可诱发肿瘤, 还会引起急性或慢性中毒^[2]。人和动物的组织对亚硝胺的活化代谢途径完全相似, 而且其代谢产物也相似, 因此很难抵抗亚硝胺的致癌作用^[3]。

环境中的气态氮氧化物如 NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 可以与胺类形成亚硝胺^[4]。啤酒和腌制品等都能检测出亚硝胺, 而烟草及烟草烟气是除工业场所以外人体接触的亚硝胺最大暴露源。亚硝胺是吸烟导致癌症的主要因素, 香烟烟气中的亚硝胺尽管含量少, 却因为直接散布于人群之中, 所造成的环境污染引起人们的特别关注, 而成为亟待解决的世界性难题。香烟烟气分为吸入口腔的主流烟气和烟支阴燃时的侧流烟气。吸烟者的癌症死亡率高于不吸烟者, 例如肺癌就为 15~30 倍^[1]。受侧流烟气伤害的被动吸烟者人数更多, 因此美国环境保护局 1992 年将烟草烟气划为致癌物^[5]。

采用香烟过滤嘴吸附不能解决侧流烟气对于被动吸烟者的污染问题。采用强磁场或辐射法分解香烟中有害物质^[6]、或用薄荷醇与抗坏血酸、卵磷脂等制成吸附剂^[7], 都因成本问题而未能推广。从理论上讲, 亚硝胺官能团 N—N=O 中 N—N 键比通常 C—H, C—C, C—N 键弱, 在 300℃左右的热解中能被断开而毒性剧减; 鉴此人们尝试采用“催化法”去除香烟烟雾中的亚硝胺, 即将香烟本身当作一个微型反应装置, 在烟丝中掺入催化材料。卷烟燃烧时的高温活化催化剂, 使之瞬时催化降解烟气中的亚硝胺。这个新技术的关键是要找到能选择性去除亚硝胺而且不影响香烟其他组分的催化剂。香烟的燃心在氢多氧少的情况下燃烧^[8], 产生的亚硝胺不能用通常的催化氧化法去除; NiO 和 WO_3 能催化断裂亚硝胺的 N—NO 键^[9], 然而考虑到人体健康等因素, 添加剂中却不能含有重金属。

沸石是多孔硅铝酸盐, 表面有酸-碱中心, 晶内有库仑场和极性作用, 独特的孔结构使之具有择形催化以及吸附-分离性能; 沸石既不会燃烧又对人体无害, 因此被试用为去除亚硝胺的香烟添加剂, 并且确实减少了烟气中的亚硝胺^[10~13]。但是至今对于沸石降解亚硝胺的研究很少, 而且只停留在催化作用上^[14~16]。沸石是否能在高温燃烧产生的香烟烟气中选择性吸附亚硝胺? 在什么条件下亚硝胺在沸石上还能被吸藏而不脱附? 沸石是否能成为消除环境中亚硝胺污染的新材料? 迄今为止均未见有文献报道。最近本实验室采用气相色谱法并结合 TG-DTA, 程序升温表面反应(TPSR)等方法, 研究 NaY, NaZSM-5 等沸石对于吡咯烷亚硝胺(NPYR)和二甲基亚硝胺(NDMA)的吸附作用。

NPYR 具有类似吡咯的五元环结构和中等致癌性, 而 NDMA 是具有链状结构和强致癌性的化合物^[2], 广泛存在于烟草、啤酒等食品饮料中。180℃时, NaY 沸石能吸附 CH_2Cl_2 溶液中

1) Department of Health and Human Services. The health consequences of smoking, cancer. A Report of the Surgeon General, Rockville Maryland 20857, 1982

85%的 NPYR 或 88%的 NDMA. 温度升至 250℃使 NPYR 在 NaY 沸石上的吸附量增加 5%左右, 升到 320℃时 NPYR 的催化分解已经很明显. ZSM-5 沸石也能吸附 NPYR 和 NDMA, 但是吸附量低于 NaY 沸石, 原因是孔径不同, NPYR 的分子直径(0.56 nm)小于 NaY 沸石的孔径(0.74 nm)却接近 ZSM-5 的孔径(0.54~0.56 nm), 在 ZSM-5 沸石孔道中的吸附-扩散必然受到空间位阻的影响. 对于分子直径为 0.45 nm 的 NDMA, NaZSM-5 和 NaY 的吸附量则很接近. NaY 和 HZSM-5 沸石吸附 NPYR 后的 DTA 谱图上, NPYR 分解的放热失重峰持续到 600℃以上; 说明沸石能够选择性吸附 NPYR 之类亚硝胺而不受 CH_2Cl_2 之类有机溶剂的干扰.

为确证沸石对亚硝胺的选择性吸附, 将 NaY 或 NaZSM-5 沸石等直接放入 NPYR 或 NDMA 的二氯甲烷溶液中进行液相吸附. 实验证明, 沸石即使在有机溶液里也能吸附 NPYR 或 NDMA, 而且其吸附量同样受到吸附分子体积和沸石孔径的制约. 在相同的条件下, NDMA 的吸附量高于 NPYR, 而沸石的吸附能力为 $\text{NaY} > \text{HZSM-5} > \text{NaZSM-5}$. HZSM-5 沸石的比表面和孔径与 NaZSM-5 相似, 然而对于 NPYR 或 NDMA 的吸附量相差 30%~40%, 其原因在于其表面酸碱性的差异^[15,16], 因为质子可以与亚硝胺中氨基的氮原子以氢键结合^[2]. 我们发现沸石在水溶液里也能吸附 NDMA 或 NPYR; 在相同的 NDMA 浓度下(316 mg/L), 憎水性的 NaZSM-5 的吸附量(9.2 mg/g)甚至超过在二氯甲烷溶液中(5.5 mg/g).

检测气相产物 NO_x 的浓度以表征亚硝胺分解的 TPSR 技术^[16], 被用于研究亚硝胺在沸石上的吸附强度. 实验表明: (1) NPYR 和 NDMA 类亚硝胺在沸石上的脱附分解都需要较高的温度, 通常持续到 500℃. 将 HZSM-5 沸石吸附 NPYR 后样品的 TPSR 测试温度增至 800℃, 发现在 500℃以上依然有亚硝胺分解($> 0.02 \text{ mmol/g}$). 已知 HZSM-5 上吸附的 NO_x 在 60~220℃就脱附^[17], 而本实验室在 500℃以上还检测到大量的 NO_x , 这只能是亚硝胺在 HZSM-5 沸石上脱附之后裂解所产生的. 这个现象表明 ZSM-5 沸石能够强吸附 NPYR 类亚硝胺, 而且在常温下很难解吸. (2) 吸附了 NPYR 的 NaY 沸石在 TPSR 实验中, 只有大约 2%的 NPYR 以亚硝胺的形式被脱附, 其余 98%左右被分解. 这说明环境中的亚硝胺被沸石吸附后, 很难脱附而不会造成二次污染. (3) 沸石的孔径和酸性影响着亚硝胺的分解. NDMA 在 TPSR 过程中产生的 NO_x , 380℃在 NaY 和 NaZSM-5 沸石上出现峰值, 分别为 0.08 和 0.02 mmol/g, 而在 HZSM-5 上则其峰值出现在 240 和 500℃, 分别为 0.01 和 0.02 mmol/g.

本实验室从 90 年代中期率先在国内开展沸石防治香烟烟气中亚硝胺污染的研究, 建立了快速分析烟气中痕量亚硝胺的方法^[18], 剖析了亚硝胺在沸石的催化裂解^[15,16], 并试制出含有沸石添加剂的新型香烟. 由于沸石高度分散在烟丝上形成了特殊的“原位催化-吸附层”, 香烟侧流烟气中的亚硝胺减少 40%~50%, 而主流烟气中减少 60%~70%^[19]. 如果香烟烟气中的亚硝胺在高温下接触沸石则被催化分解, 如果在较低温度下接触沸石, 虽然不发生反应但是会被沸石选择性强吸附而不再污染环境, 所以吸烟者和被动吸烟者的身体健康同时受到保护. 选择性吸附亚硝胺性能地发现还开拓了沸石在清除环境中亚硝胺污染方面的新应用, 啤酒经过 1.4 g/L 的 NaY 沸石处理后, 亚硝胺含量减少 67%^[20], 对于饮用者身体的潜在危害被大大降低.

致谢 本工作为国家“八六三”计划资助项目(批准号: 715-04-0120).

参 考 文 献

- 1 Montesano R, Bartsch H. Mutagenic and carcinogenic *N*-nitroso compounds: possible environmental hazards. *Mutation Research*, 1976, 32: 176~185

- 2 许后效. 环境中的 *N*-亚硝基化合物. 北京: 科学出版社, 1988
- 3 Preussmann R, Walker E A, Castegnaro M, et al. Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis. Analysis of Volatile Nitrosamines in Food. Lyon: IARC, 1978
- 4 Anselme J P. The Organic Chemistry of *N*-Nitrosamines: A Brief Review. *N*-Nitrosamines. Washington: Am chem Soc, 1979
- 5 Zhu B Q, Sun Y P, Sievers R E, et al. Passive smoking increase experimental atherosclerosis in cholesterol-fed rabbits. *J Am Coll Cardiol*, 1993, 21(1): 225 ~ 232
- 6 Williams J R. Method of treating tobacco to reduce nitrosamine content, and products produced thereby. WO 98 05, 226, 1997
- 7 Nakajima M. Cigarettes low in harmful substances. JP6214772, 1987
- 8 Hoffmann D, Wynder E L. IARC Scientific Publication No 74. Lyon: IARC 1986. 145
- 9 胡荣梅, 马立珊. *N*-亚硝基化合物分析方法. 北京: 科学出版社, 1980. 148
- 10 Meier W M, Wild J, Scanlan F. Smoker's article. EP 0740907A1, 1996
- 11 沈 彬, 朱建华, 夏加荣, 等. 沸石复合材料对于香烟烟气中 *N*-亚硝基化合物的催化降解. *金属功能材料*, 1999, 6: 224~231
- 12 朱建华, 沈 彬, 吴 锋, 等. 一种其烟雾中低亚硝胺含量的卷烟及其制法. CN1209970A, 1998
- 13 王 英, 朱建华, 沈 彬, 等. 降低卷烟烟雾中亚硝胺含量的添加剂及含该添加剂的卷烟. CN1228945A, 1999
- 14 Meier W M, Siegmann K. Significant reduction of carcinogenic compounds in tobacco smoke by the use of zeolite catalyst. *Micropr Mesopr Mater*, 1999, 33: 307~310
- 15 Shen B, Ma L L, Zhu J H, et al. Decomposition of *N*-nitrosamines over zeolites. *Chem Lett*, 2000, (4): 380 ~ 381
- 16 马丽丽, 沈 彬, 朱建华, 等. 亚硝胺在沸石催化剂上的程序升温表面反应. *催化学报*, 2000, 21: 138 ~ 142
- 17 Eng J, Bartholomew C H. Kinetic and mechanistic study of NO_x reduction by NH₃ over H-form zeolite. *J Catal*, 1997, 171: 14 ~ 26
- 18 沈 彬, 朱建华, 须沁华. 测定 *N*-亚硝基化合物的新分光光度法. *分析化学*, 1998, 26: 1478 ~ 1480
- 19 王 英, 沈 彬, 朱建华, 等. 选择性去除香烟烟气中亚硝胺的研究. *环境化学*, 2000, 19: 280 ~ 286
- 20 王 英, 黄文裕, 夏加荣, 等. 去除啤酒中 *N*-亚硝基化合物的新方法. CN00112109.x, 2000

(2000-07-17 收稿)