

沸石在去除卷烟烟气中亚硝胺的应用

恽之瑜 徐 杨 朱建华* 马丽丽 薛 军

(南京大学化学系 南京 210093)

朱夕初 尚希勇

(江苏省烟草质量监督检测站 南京)

摘 要 研究了沸石作为卷烟添加剂以去除烟气中亚硝胺的效果. 实验结果表明: 降低卷烟焦油含量并不能有效去除烟气中的亚硝胺; 而将 NaY 和 NaZSM-5 等沸石作为添加剂, 均匀分散在烟丝里的效果更好; 在添加剂质量分数小于 5% 时, 烟草中特有的亚硝胺在侧流烟气中减少约 30%, 主流烟气中减少 35% ~ 61%, 而烟气中亚硝胺总量则分别减少 50% 和 70% 左右.

关键词 吸烟污染, 亚硝胺, 沸石, 添加剂

中图分类号: O623

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)03-0276-04

吸烟造成的环境污染是全球性问题. 卷烟的烟气分为主流烟气和阴燃烟气, 前者是指吸烟时由烟嘴段溢出并为吸烟者所吸入口腔的烟气; 而后者是指卷烟在放置情况下自然燃烧(阴燃)释放进入环境中的烟气. 卷烟烟气中的亚硝胺是吸烟导致癌症的主要因素, 而在卷烟阴燃时产生的侧流烟气中, 亚硝胺含量又远远高于吸烟时吸入口腔的主流烟气^[1]. 和 3,4-苯并芘等多环芳烃不同, 亚硝胺的沸点较低而更容易挥发, 污染环境并伤害人们的身体健康. 亚硝胺几乎在动物所有的脏器和组织都可诱发恶性肿瘤, 因此必须设法去除. 通常采用过滤嘴吸附去除亚硝胺, 但是这不仅会使烟味变淡, 而且根本不能解决香烟阴燃烟气对于被动吸烟者的污染问题. 国外开发通过加热而不是燃烧烟草的新卷烟, 以及使吸烟者品吸烟丝加热而不是燃烧后烟味的无烟气卷烟, 都由于种种原因而未能上市. 很多人试图通过降低卷烟焦油量来减少吸烟的危害, 但这样可否有效地减少烟气中的亚硝胺, 本文将选测 50 种卷烟样品进行系统研究. 沸石是具有形状选择性的纳米孔功能材料, 广泛用于石油化工和精细化工进行吸附分离和催化, 也被用于卷烟的过滤嘴材料^[1,2]. 我们将沸石作为卷烟的添加剂, 加在烟支中, 并采用气相色谱/质谱(GC/MS)和气相色谱/热能分析仪(GC/TEA)探讨沸石在去除烟气中, 尤其是卷烟侧流烟气中的效果.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NaY 沸石(温州催化剂厂)的粒径为 2~3 μm , NaZSM-5 沸石(南开大学)的粒径为 7~8 μm , NaA 沸石(南京无机化工厂)的粒径为 4 μm . 吡咯烷亚硝胺(NPYR)和二甲基亚硝胺(NDMA)购自 Sigma 公司. 市售 50 种牌号卷烟, 1~38 为烤烟型卷烟, 39~50 为混合型卷烟, 分别在当地专卖店购买或由有关部门提供; 其中 1 和 2 样品烟分别按类似文献[1]方法添加沸石后测定. 装备 HP-5972 MSD 质谱检测器的 HP-5890II 气相色谱用于检测, 质谱检测器的温度为 400 K, 真空度为 8×10^{-7} Pa, 数据经 HP 色谱工作站处理. 使用装备 Thermo Electron 502B 热能分析仪和 SPB-5 毛细管柱的 HP 5890 B 气相色谱以及 Heiner-Borgwaldt 的 20 孔道和单孔道吸烟机检测卷烟烟气中 TSN A 成分.

1.2 样品制备与测试方法

卷烟烟气中亚硝胺的总量按文献[3]所述分光光度法测定, 亚硝胺在沸石上的吸附和程序升温表面反应(TPSR)参见文献[4]. 为探讨沸石对于烟草中亚硝胺的吸附作用, 质量分数为 3% 的 NaY 沸石粉

2001-08-20 收稿, 2001-11-19 修回

国家“863”计划(715-004-0120)资助课题

通讯联系人: 朱建华, 1954 年生, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: jh Zhu@netra.nju.edu.cn 主要从事沸石化学、催化新材料、环境保护方面的研究

与卷烟烟丝(烤烟型,焦油含量为 15 mg/cig,烟碱量为 1.2 mg/cig)混合,再经 850 W微波辐射 0.6 min 后分离封存,进行 GC-MS测试.作为对比,相同数量的沸石改放在烟丝容器的出气口处从尾气中吸附挥发出来的亚硝胺. GC-MS测试条件如文献 [2]所述.

2 结果与讨论

2.1 降低卷烟焦油及烟碱量与去除烟气中亚硝胺的关系

实验中研究了不同焦油含量的卷烟其侧流烟气中亚硝胺的含量.结果表明,随着卷烟中焦油量由 18 mg/cig减少到 12 mg/cig,侧流烟气中的亚硝胺含量由 6~7 nmol/cig缓慢下降到 4 nmol/cig左右.但是当卷烟的焦油含量降到 5~12 mg/cig之后,烟气中亚硝胺含量基本保持在 3.5~4.0 nmol/cig,说明通过降焦来减少亚硝胺含量有一个下限.此外,某种焦油量仅为 1 mg/cig 的进口卷烟,其侧流烟气中亚硝胺含量也仍然为 3.22 nmol/cig.由此可见,由于卷烟烟气中亚硝胺的来源复杂,降焦只能部分地抑制卷烟烟气中的亚硝胺.同样,卷烟烟碱的含量被减少到 0.1 mg/cig时,其侧流烟气中也还有 3.32 nmol/cig的亚硝胺;因为在烟气中亚硝胺的产生途径很复杂:卷烟烟气中的亚硝胺除了烟叶中原来所含之外,还有在卷烟燃烧过程中热合成的.烟碱等是产生烟草特有亚硝胺如去甲烟碱亚硝胺(NNN)和亚硝胺酮(NNK)及亚硝基新烟碱(NAB)、新烟碱亚硝胺(NAT)的重要前身物质,但是在卷烟燃烧时还可以由其它胺类与氮氧化物热合成出亚硝胺^[5].因此只有防止这些亚硝胺进入烟气,才能减少卷烟烟气中的亚硝胺总含量.所以,仅仅从减少卷烟的焦油或烟碱量还不能有效地除去亚硝胺.

2.2 用沸石添加剂去除卷烟烟气中的亚硝胺

由表 1结果可看出,卷烟中添加沸石后,其烟草特有亚硝胺(TSNA,属于亚硝胺总量的一部分)在侧流烟气(SS)中减少 23%~32%,主流烟气(MS)中减少 33%~61%;而亚硝胺总含量在侧流烟气中减少 43%~51%,主流烟气中减少约 70%^[6].一个原因是沸石对亚硝胺具有独特的选择性吸附作用(如图 1所示),NaY沸石能在 453 K气相中选择性吸附二甲基亚硝胺(NDMA)或吡咯烷亚硝胺(NPYR);温度升至 523 K后由于原来吸附在沸石上的杂质被脱附得更多,NaY沸石上 NPYR吸附量增加 3%左右. HZSM-5和 NaZSM-5沸石在 453~593 K也能选择性吸附 NPYR和 NDMA. NPYR总量为 1.01 mmol/g时,NaY沸石在 453 K能吸附其中的 90%(0.90 mmol/g),而 NaZSM-5和 HZSM-5沸石能吸附 51%(0.52 mmol/g)和 34%(0.34 mmol/g).温度从 453 K升至 593 K促进了 NPYR在 ZSM-5沸石上的吸附,并且使得 HZSM-5上的吸附量超过 NaZSM-5.另一个原因是沸石对于亚硝胺具有催化分解的作用^[2],即使是孔径只有 0.4 nm 的 NaA沸石在 500 K以上的温度也能促使亚硝胺降解(图 2),

表 1 卷烟添加沸石材料前后所含烟草特有亚硝胺的热能分析仪测定数据

Table 1 TEA analysis on the content of tobacco specific <i>N</i> -nitrosamines (TSNA) in the smoke of cigarette before and after addition of zeolite-like materials								
Sample	k(Zeolite additive) %	Smoke of cigarette TSNA/(nmol· cig ⁻¹)	NNN ^c	NAT ^d	NAB ^e	NNK ^f	Total amount	Decreased %
1	0	MS ^a	0.17	0.26	0.19	0.14	0.76	—
	0	SS ^b	0.95	0.79	0.41	2.23	4.38	—
	3.0	MS	0.05	0.13	0.03	0.09	0.30	60.5
	3.0	SS	0.99	0.72	0.74	0.51	2.96	32.4
2	0	MS	0.09	0.28	0.18	0.13	0.68	—
	0	SS	0.85	0.96	0.28	0.92	3.01	—
	3.0	MS	0.11	0.17	0.06	0.10	0.44	35.3
	3.0	SS	0.74	0.46	0.54	0.51	2.25	25.2

The pore size of zeolite used is smaller than 0.8 nm.
a. MS means the main stream of cigarette; b. SS means the side stream of cigarette.
c. NNN *N*-nitrosanornicotine d. NAT *N*-nitroanattabine
e. NAB *N*-nitroanabasin f. NNK 4-(*N*-nitrosomethylamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone.

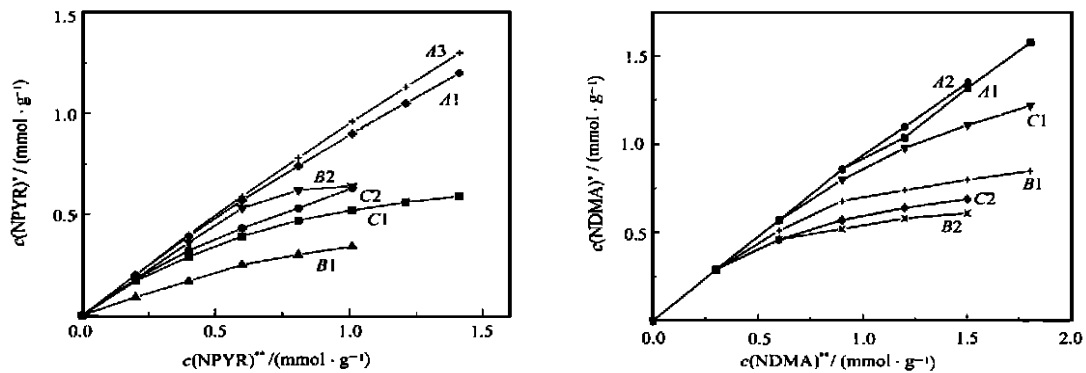


图 1 吡咯烷亚硝胺 (NPYR)或二甲基亚硝胺 (NDMA)在沸石上的吸附

Fig. 1 Adsorption of *N*-nitrosopyrrolidine (NPYR) and *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) on zeolite NaY(A), HZSM-5(B) and NaZSM-5(C) at 453 K(1), 593 K(2) and 523 K(3)
* . NPYR or NDMA adsored on zeolite * * . The total amount of NPYR or NDMA

— N—NO官能团断裂而失去致癌毒性;孔径更大的 ZSM-5(0.5~ 0.6 nm)或 Y沸石(0.7~ 0.8 nm)其催化作用将更明显^[2]. 卷烟燃烧所产生的高温可达 873 K以上,将使沸石活化而具有吸附/催化作用.

2.3 沸石添加在烟支中去除亚硝胺的效果
图 3给出 NaY沸石吸附烟草中亚硝胺后的 TPSR-MS谱. 沸石吸附的杂质水和 CO₂在 673 K基本脱附完^[4],吸附亚硝胺后却在 773 K出现 N₂O或 (CH₃)₂N⁺ (*m/e*= 44), N₂ (*m/e*= 28), H₂O (*m/e*= 18), NH或 CH₃ (*m/e*= 15),以及 *m/e*为 41 58 78 和 91的亚硝胺裂解碎片(见图 3A). 然而,整个实验中未观察到烟草特有亚硝胺以及 NPYR的特征 MS谱,说明用沸石吸附处理烟草气流(相当于沸石放在卷烟滤嘴里),确实能吸除其中的部分亚硝胺;而且由于沸石的特性,使得亚硝胺被吸附后在高温下也只发生分解而不能脱附^[2],因此不会造成二次污染. 图 3B 还给出沸石与烟草混合后样品的气相产物

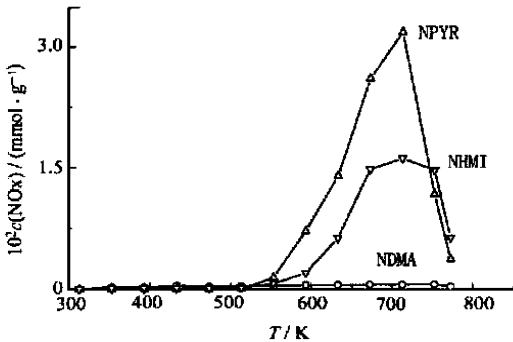


图 2 二甲基亚硝胺 (NDMA),吡咯烷亚硝胺 (NPYR)和环六亚甲基亚硝胺 (NHMI)在 NaA沸石上的程序升温表面反应

Fig. 2 Temperature programmed surface reaction of *N*-nitrosodimethylamine(NDMA), *N*-nitrosopyrrolidine(NPYR) and *N*-nitrosohexamethyleneimine(NHMI) on zeolite NaA

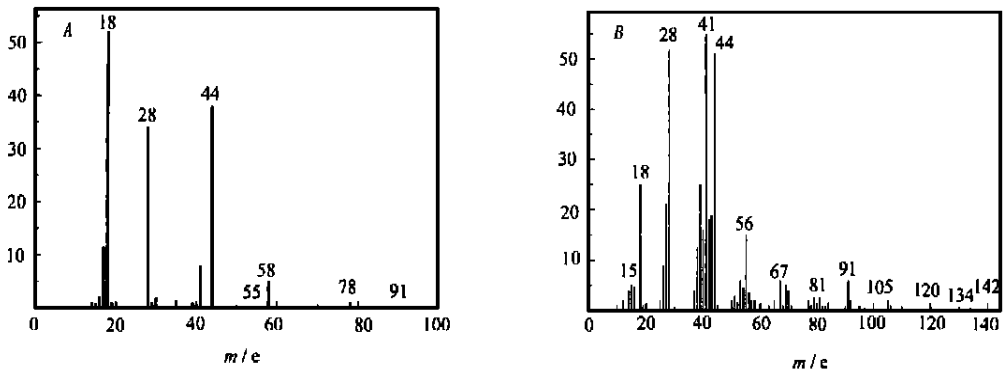


图 3 (A)吸附气流中亚硝胺和(B)与烟丝混合并经微波辐射的 NaY沸石样品在 773 K时的气相产物-质谱分析图
Fig. 3 TPSR-MS spectra of zeolite (A)NaY adsorbed *N*-nitrosamines from tail gas or (B)NaY mixed with tobacco and evacuated around 773 K

TPSR-MS谱,和图 3A 相比其亚硝胺裂解碎片不仅质谱信号更强而且种类更多,出现了 m/e 为 67 81 和 100 以上的谱峰;说明沸石分散到烟丝中能吸附更多的亚硝胺. 实验结果表明,沸石添加方式不同净化效果亦不同:在卷烟滤嘴里加入沸石,主要利用了沸石的吸附功能将进入吸烟者口腔的主流烟气加以净化;但是对于从卷烟燃烧端逸出的侧流烟气的净化毫无作用;而在烟支里添加沸石,由于沸石的吸附和催化双功能作用,使卷烟的主流和侧流烟气同时得到净化. 因此,在卷烟中添加沸石对于烟气中亚硝胺的去除效果远远好于使用添加沸石的过滤嘴.

综上所述可以看出,通过降焦来减少卷烟烟气中的亚硝胺并不见效;而将沸石分散在烟丝上形成防护层,就能通过吸附和催化等作用去除烟气中的亚硝胺,减少吸烟对于环境的污染.

致谢:感谢韩国人参烟草研究院李文寿 (Rhee Moon Soo) 博士在 TEA 测定方面的帮助.

参 考 文 献

- 1 Meier W M, Wild J, Scanlan F. EP 0 740 907A1, 1996
- 2 XUE Jun(薛军), ZHU Jian-Hua (朱建华), SHEN Bin(沈彬), *et al.* *Acta Phys Chim Sinica*(物理化学学报) [J], 2001, **17**(8): 696
- 3 WANG De-Ping(王德平), ZHU Jian-Hua(朱建华). *Tobacco Sci Tech*(烟草科技) [J], 2000, (10): 18
- 4 Zhu J H, Yan D, Xia J R. *et al.* *Chemosphere* [J], 2001, **44**(5): 949
- 5 Hoffmann D, Adams J D, Brunnemann K D, *et al.* ACS Ser. 174, Washington, 1981: 247
- 6 Zhu J H, Shen B, Wang Y, *et al.* *Chin Sci Bull* [J], 2001, **46**(9): 705

Removal of *N*-Nitrosamine from Cigarette Smoke by Zeolite

YUN Zhi-Yu, XU Yang, ZHU Jian-Hua*, MA Li-Li, XUE Jun
(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

ZHU Xi-Chu, SHANG Xi-Yong
(Tobacco Quantity Inspection Station of Jiangsu Province, Nanjing)

Abstract The *N*-nitrosamine content in smoke of different brand cigarettes has been examined as function of the content of tar and nicotine in cigarettes. The results show that the content of *N*-nitrosamine in the side-stream of burning cigarette gas was not seriously related to the content of tar or nicotine. Therefore it is inefficient to decrease tar content in the cigarette for absolute removal of *N*-nitrosamine from the smoke, even when the content of tar was lowered to 1 mg/per cigarette.

A new way to remove *N*-nitrosamine from the smoke of cigarette is proposed based on the fact that *N*-nitrosamine can be selectively adsorbed and/or catalytic degraded by zeolites. The GC-MS results revealed the influence of adding manner of zeolite on the removal of *N*-nitrosamine from cigarette smoke. Much more carcinogenic compounds in the smoke could be adsorbed when the zeolite was dispersed in tobacco instead of putting in filter. About 30% of tobacco specific *N*-nitrosamine (TSNA) could be eliminated from side-stream, meanwhile 35% ~ 61% of the TSNA disappeared in the main stream by use of zeolite-like materials such as NaY and NaZSM-5 additive in the tobacco. About 50% of the total amount of *N*-nitrosamine were found to be removed from the side-stream of cigarette when the mass fraction of the additive was less than 5%. For the main stream, about 70% of the *N*-nitrosamine could be removed in the case of spraying zeolite on the tobacco.

Keywords *N*-nitrosamine, removal, zeolite, cigarette pollution