

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201905019



6-氨基乙胺基-6-脱氧壳聚糖对卷烟 烟气中苯酚的吸附性能

张 艺¹, 龚 安 达², 李 华 杰², 李 明 春¹, 辛 梅 华¹

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361021)

摘要: 以壳聚糖(CS)、氯化亚砷和乙二胺为原料,制备 6-氨基乙胺基-6-脱氧壳聚糖(ACS). 产物采用傅里叶变换红外光谱,氢谱核磁和元素分析等方法进行表征. 研究 ACS 在溶液中对苯酚的吸附性能,以及对卷烟主流烟气中有害成分的吸附情况. 结果表明:在 pH 值为 5.0,吸附时间为 2 h 的条件下,ACS 对苯酚的吸附量随着苯酚质量浓度的增大而增加,其对苯酚的饱和吸附量为 $140.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;ACS 作为添加剂应用到卷烟滤嘴中,可不同程度地减少主流烟气中的 7 种有害成分,对烟气中的苯酚具有选择性吸附效果;常规滤嘴、含 CS 和 ACS 滤嘴的卷烟危害指数分别为 8.04,7.41 和 6.78.

关键词: 壳聚糖; 改性; 苯酚; 卷烟主流烟气; 吸附性能

中图分类号: TS 411.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2020)01-0072-05

Adsorption Property of Phenol in Cigarette Smoke by 6-Aminoethylamine-6-Deoxychitosan

ZHANG Yi¹, GONG Anda², LI Huajie²,
LI Mingchun¹, XIN Meihua¹

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Limited Company, Xiamen 361021, China)

Abstract: 6-Aminoethylamine-6-deoxychitosan (ACS) was prepared from chitosan (CS), sulfoxide chloride and ethylenediamine. The product was characterized by Fourier transform infrared, nuclear magnetic resonance and elemental analysis. The adsorption of ACS on phenol in solution was studied, and then ACS was used on the adsorption of harmful components in mainstream cigarette smoke. The results showed that the adsorption capacity of ACS on phenol was increased with the increase of phenol mass concentration under the condition of pH 5.0 and adsorption time 2 h, and the saturated adsorption capacity of ACS on phenol was $140.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. ACS could reduce the seven harmful components in the mainstream cigarette smoke in different degrees when used as an additive in cigarette filters, and it had selective adsorption effect on phenol. The cigarette hazard index of the conventional filters, filters with CS and ACS were 8.04, 7.41 and 6.78, respectively.

Keywords: chitosan; chemical modification; phenol; mainstream cigarette smoke; adsorption performance

卷烟烟气是指卷烟在抽吸过程中,烟草中数以千计的化学成分或裂解或直接转移形成了复杂的化

收稿日期: 2019-05-12

通信作者: 辛梅华(1962-),女,教授,博士,博士生导师,主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: mhxin@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省海洋高新技术产业发展专项项目(闽海洋高新[2015]22号)

学体系,该体系是以气相和粒相的形态形成的气溶胶^[1].长期接触卷烟烟气会对人体的神经系统和呼吸系统等造成严重的危害^[2-4].国家烟草专卖局在开展“卷烟危害性评价体系”的研究中列出了卷烟主流烟气中的 7 种有害成分,包括苯酚、HCN 等^[5].因此,研究如何降低卷烟烟气对人体的危害,具有重要的现实意义.在卷烟滤嘴棒中添加吸附材料是降低卷烟烟气有害成分最简单的方法,壳聚糖(CS)是其中一种添加剂^[6-8].王晓葵等^[9]将不同脱乙酰度的壳聚糖应用到卷烟滤嘴中,发现卷烟烟气中焦油和烟碱的降低效果随着壳聚糖脱乙酰度的增加而增加.胡苏林等^[10]考察壳聚糖脱乙酰度对主流烟气中苯并[a]芘和苯酚吸附能力的影响,结果表明,壳聚糖脱乙酰度的增加有助于降低主流烟气中苯并[a]芘和苯酚的含量.卷烟烟气中有害成分的降低与壳聚糖上的化学基团特别是氨基有关.因此,可以对壳聚糖进行改性,增加壳聚糖结构单元上的氨基含量.本文以壳聚糖、氯化亚砷及乙二胺为原料,制备 6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖(ACS),研究其对卷烟主流烟气中有害成分释放量的降低情况.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

壳聚糖(相对分子质量为 50 ku,脱乙酰度为 87%,浙江澳兴生物技术有限公司);乙二胺、二氯甲烷、丙酮、苯酚(AR 级,国药集团化学试剂有限公司);氯化亚砷、甲烷磺酸(AR 级,阿拉丁生化科技股份有限公司);七匹狼某牌号卷烟样品,市购.

IRTracer100 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,日本岛津公司);Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);AV III 600M 型核磁共振仪(¹H NMR,德国 Bruker 公司);UV-3100pc 型紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);Sanplus 型自动分析仪(荷兰 Skalar 公司);SM400 型直线型吸烟机(英国 Filtrona 公司);Human 型超纯水系统(北京普析通用仪器有限责任公司);离子色谱仪(包括 ED-50 型电导检测器、CSRS-II 型抑制器、IonpacCS12A 型阳离子交换分析柱,美国戴安公司);Acquity 型超高效液相色谱仪(带荧光/PDA 检测器,美国 Waters 公司);6890N-联合层析 CSITEA610 型气相色谱热能分析联用仪(美国安捷伦公司);TurboVap II 型氮吹浓缩仪(美国 ZYMARK 公司);PE600-600T 型气相色谱质谱联用仪(美国 PE 公司).

1.2 6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖的制备

称取 5 g 壳聚糖分散于 30 mL 的二氯甲烷中,滴加 2 mL 甲烷磺酸,室温下反应 0.5 h;然后,加入 5 mL 氯化亚砷继续反应 4 h,旋蒸,得 6-Cl-6-脱氧壳聚糖甲烷磺酸盐.称取 5 g 6-Cl-6-脱氧壳聚糖甲烷磺酸盐,加入 50 mL 乙二胺,100 ℃回流反应 5 h,冷却至室温,将产物倒入冰丙酮中沉淀、抽滤、干燥,得 6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖粉末.6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖的合成路线,如图 1 所示.

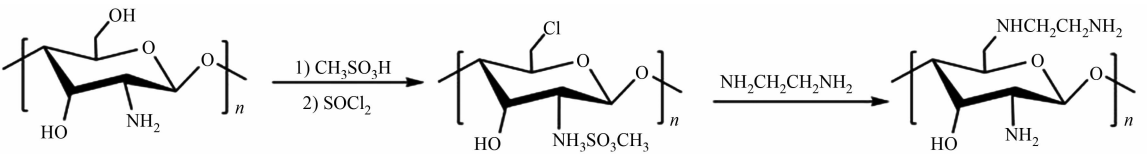


图 1 6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖的合成路线

Fig. 1 Preparation route of 6-aminoethylamine-6-deoxychitosan

1.3 ACS 的表征和元素分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对壳聚糖原料和产物进行红外光谱扫描,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹.采用核磁共振波谱仪对 ACS 的¹H NMR 进行测定,扫描 32 次.

分别称取 50 mg CS 和 ACS,使用元素分析仪进行测试.

1.4 ACS 对苯酚的吸附实验

称取 50 mg ACS 于三口瓶中,加入 50 mL 苯酚溶液,考察溶液的 pH 值、苯酚溶液的初始质量浓度及吸附时间对吸附的影响.采用紫外可见分光光度计在 270 nm 处测定吸光度,计算吸附量 Q_e,即

$$Q_e = (\rho - \rho_e)V/m.$$
 (1)

式(1)中: ρ 为苯酚溶液的初始质量浓度,mg · L⁻¹; ρ_e 为吸附后苯酚的质量浓度,mg · L⁻¹;V 为溶液的

体积, mL; m 为 ACS 样品的质量, mg.

1.5 ACS 对卷烟主流烟气的吸附实验

将常规卷烟的醋酸纤维棒抽出一半, 截断, 再将余下的滤嘴棒塞回烟支. 在烟支滤嘴棒中分别填充 20 mg 的壳聚糖及 ACS 样品, 再将切下来的滤嘴装回烟支. 按照国家标准^[11-14]测定主流烟气中的有害成分释放量.

2 结果与讨论

2.1 ACS 的 FTIR 分析

ACS 制备过程中, 壳聚糖原料和产物的 FTIR 图, 如图 2 所示. 图 2 中: ν 为波长; 曲线 a, b, c 分别表示壳聚糖、6-Cl-6-脱氧壳聚糖甲烷磺酸盐、6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖的红外吸收光谱.

由图 2 可知: 与 a 相比, b 在 $1\,638, 1\,530\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 NH_3^+ 的变形振动峰, 同时, 在 $1\,206\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 说明甲烷磺酸与壳聚糖的氨基发生了反应^[15]; 在 782 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩振动吸收峰, 并且壳聚糖在 $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰减弱, 说明氯化亚砷与壳聚糖上的羟基发生反应, 生成氯代产物. 由图 2 还可知: 与 b 相比, c 在 $3\,200\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽峰为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, 并且 $1\,208\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩峰和 782 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩峰消失, 说明 c 为目标产物. 红外光谱分析结果表明, 反应获得的最终产物为 ACS.

2.2 ACS 的 ^1H NMR 分析

ACS 的 ^1H NMR 谱图, 如图 3 所示. 图 3 中: δ 为化学位移. 由图 3 可知: 在 4.79 处为氘代水的溶剂峰, 1.87 处为壳聚糖上的乙酰基 CH_3 上的质子峰, 在 $3.00\sim 4.00$ 处为壳聚糖主链上的质子峰, 在 3.23 处对应的是氨乙胺基亚甲基的质子峰^[16]. 根据 ^1H NMR 谱图进一步说明产物为 ACS.

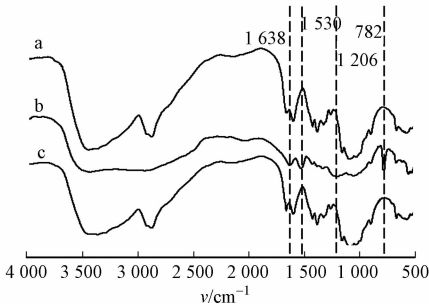


图 2 壳聚糖原料和产物的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CS and reaction intermediates

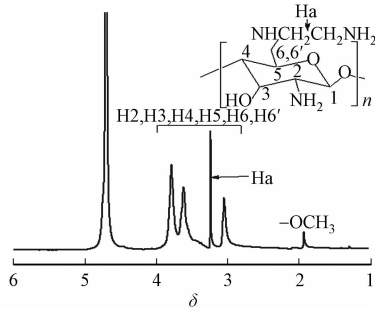


图 3 ACS 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of ACS

2.3 ACS 的元素分析

将 CS 和 ACS 烘干至恒质量后进行元素分析测定, 并根据 C/N 计算产物的取代度 (D_s)^[17]. 产物的元素分析结果, 如表 1 所示. 表 1 中: $w(\text{C}), w(\text{N})$ 分别为碳、氮的质量分数. 由表 1 可知: ACS 的取代度为 46.95%.

表 1 产物的元素分析结果

Tab. 1 Elemental analysis of product %

样品	$w(\text{C})$	$w(\text{N})$	D_s
CS	40.00	7.46	—
ACS	38.11	10.52	46.95

2.4 ACS 对苯酚的吸附性能

2.4.1 吸附时间对吸附性能的影响 在 pH 值为 5.0 下, 将 50 mg ACS 加入 50 mL $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液中, 分别震荡不同时间, 在波长 270 nm 处测吸光值, 计算 ACS 对苯酚的吸附量 Q_e . 吸附时间 (t) 对吸附性能的影响, 如图 4 所示. 由图 4 可知: 吸附时间在 20 min 以内, 吸附量增加较快; 当吸附时间超过 20 min 后, 吸附量增加缓慢; 吸附时间在 2 h 后, 吸附量基本趋于平衡. 这是因为随着时间的增加, 吸附量增加, ACS 的吸附活性点减少, 吸附量趋于饱和. 因此, 选择吸附时间为 2 h 进行实验.

2.4.2 溶液 pH 值对吸附性能的影响 介质 pH 值是影响 ACS 吸附苯酚的主要因素. 将 50 mg ACS 加入 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液中, 调节溶液的 pH 值, 震荡 2 h 后, 测定吸附量. 溶液 pH 值对吸附性能的影响, 如图 5 所示. 由图 5 可知: 当 $\text{pH}<5.0$ 时, ACS 对苯酚的吸附量随着 pH 值的增加而增加, 这是因为在低 pH 值时, ACS 的氨基以 $-\text{NH}_3^+$ 形式存在, 苯酚以分子形式存在, 不利于两者之间的氢键作

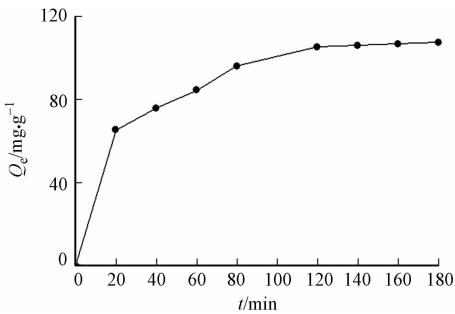


图 4 吸附时间对吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on adsorption

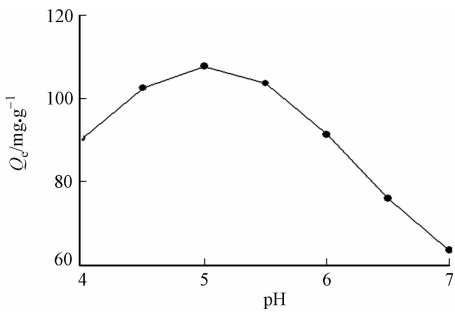


图 5 溶液 pH 值对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of solution pH value on adsorption

用,随着 pH 值的增加,ACS 的氨基去质子化成 $-NH_2$,有利于与苯酚 C_6H_5OH 形成氢键,吸附量增加;当 $pH > 5.0$ 时,随着 pH 值的增加,苯酚电离成 C_6H_5O ,不利于与 $-NH_2$ 形成氢键,吸附量又降低.因此,选择溶液 pH 值为 5.0 时进行实验.

2.4.3 苯酚初始质量浓度对吸附性能的影响 在 $pH = 5.0$ 时,配制初始质量浓度为 $20 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液,研究 ACS 对不同质量浓度苯酚的吸附情况.苯酚初始质量浓度对吸附性能的影响,如图 6 所示.由图 6 可知:随着苯酚质量浓度的增加,ACS 对苯酚的吸附量增加.这是因为随着苯酚质量浓度的增加,与 ACS 活性吸附点的接触增加,吸附量增大.

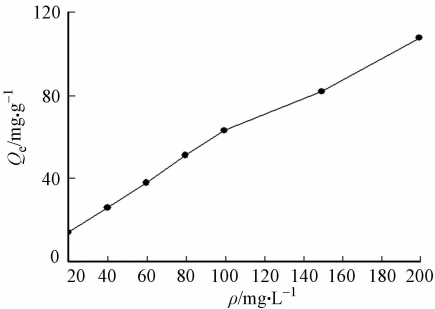


图 6 苯酚初始质量浓度对吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of solution initial mass concentration on adsorption

Freundlich 和 Langmuir 吸附模型的拟合公式分别为

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \times \lg \rho_e, \quad \frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} \rho_e + \frac{\rho_e}{Q_m}.$$

式中: K_F, K_L 为平衡常数; n 为经验常数; Q_m 为最大吸附量.

对吸附曲线分别采用以上吸附模型进行拟合,得到 ACS 的 Freundlich 与 Langmuir 常数,如表 2 所示.表 2 中: R^2 为相关系数.由表 2 可知:ACS 对苯酚的吸附符合以上两种吸附模型;在 Freundlich 等温吸附模型中, n 描述了等温线的变化趋势, $n > 1$ 表明 ACS 对苯酚的吸附为优惠吸附;在 Langmuir 等温吸附模型中,吸附特性可以由无量纲的平衡常数 K_L 来表示, K_L 值介于 0 和 1 之间,可以认为 ACS 对苯酚的吸附易于进行,并且计算得到 ACS 对苯酚的单分子饱和吸附量为 $140.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 2 ACS 的 Freundlich 与 Langmuir 常数

Tab. 2 Fitting parameters of Freundlich and Langmuir of ACS

Freundlich 常数			Langmuir 常数		
n	$K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
1.468	6.540	0.991 2	140.85	0.019	0.987 9

2.5 复合滤嘴的减害评价

在卷烟滤嘴中分别添加 20 mg 的 CS 和 ACS 后,卷烟主流烟气中有害物质的释放量和降低率,如表 3 所示.表 3 中: H 为危害指数; η_1, η_2 分别为含 CS 滤嘴、含 ACS 滤嘴与常规滤嘴相比的降低率; Q 为释放量.

表 3 卷烟主流烟气中有害成分的释放量和降低率

Tab. 3 Released amount and reduction rate of harmful components in mainstream cigarette smoke

滤嘴	$Q/\mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1}$										H
	粒相	焦油	烟碱	CO	HCN	NNK	NH_3	BaP	苯酚	巴豆醛	
常规滤嘴	14.36×10^3	11.44×10^3	0.87×10^3	10.65×10^3	109.12	4.58	6.61	8.46×10^{-3}	9.96	21.05	8.04
含 CS 滤嘴	13.11×10^3	10.84×10^3	0.80×10^3	9.19×10^3	106.97	4.79	5.71	7.27×10^{-3}	9.03	19.51	7.41
含 ACS 滤嘴	13.34×10^3	11.03×10^3	0.80×10^3	10.08×10^3	95.19	4.13	5.90	7.11×10^{-3}	6.43	16.49	6.78
$\eta_1/\%$	8.70	5.24	8.05	13.71	1.97	-4.59	13.62	14.07	9.34	7.32	7.84
$\eta_2/\%$	7.10	3.58	8.05	5.35	12.77	9.83	10.74	15.96	35.44	21.66	15.67

由表 3 可知:分别添加两种材料后,有害成分的释放量除 HCN 外,均有不同程度的下降;含 CS 和

ACS 的卷烟滤嘴的危害指数分别为 7.41 和 6.78,与常规滤嘴相比,分别降低了 7.84%和 15.67%;添加 ACS 滤嘴的苯酚释放量为 $6.43 \mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1}$,与常规滤嘴相比,下降了 35.44%,ACS 对苯酚具有选择性吸附。

3 结束语

壳聚糖通过化学改性后得到的 6-氨基-6-脱氧壳聚糖(ACS),对水溶液中的苯酚和卷烟主流烟气中的苯酚均有较强的吸附作用。将 ACS 作为吸附材料应用到卷烟滤嘴棒中,可以不同程度减少烟气中的 7 种有害成分。与纯壳聚糖相比,ACS 对卷烟危害指数降低程度更大,有望用于新型的卷烟滤嘴。

参考文献:

- [1] 谢建平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [2] JACCARD G, KONDYLIS A, GUNDUZ I, *et al.* Investigation and comparison of the transfer of TSNA from tobacco to cigarette mainstream smoke and to the aerosol of a heated tobacco product, THS2. 2[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 97: 103-109. DOI:10.1016/j.yrtph.2018.06.011.
- [3] SUMANASEKERA W K, DAO H T, SHEKHOVTSOVA V, *et al.* The mechanistic role of oxidative stress in cigarette smoke-induced cardiac stem cell dysfunction and prevention by ascorbic acid[J]. Cell Biology and Toxicology, 2019, 35: 111-127. DOI:10.1007/s10565-018-9437-x.
- [4] LIU Chuan, DEGRANDPRÉ Y, PORTER A, *et al.* The use of a novel tobacco treatment process to reduce toxicant yields in cigarette smoke[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(9): 1904-1917. DOI:10.1016/j.fct.2011.02.015.
- [5] 谢建平. 卷烟危害性评价原理与方法[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [6] 谢山岭, 王凯, 朱瑞芝, 等. 应用壳聚糖-分子筛复合材料选择性吸附卷烟烟气中低分子醛酮[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(12): 1373-1376.
- [7] 高明奇, 杨帆, 顾亮, 等. 氧化石墨烯-壳聚糖复合物涂布纸降低卷烟烟气中苯酚和巴豆醛[J]. 烟草科技, 2016, 49(11): 66-73. DOI:10.16135/j.issn1002-0861.2016.0165.
- [8] 曾万怡, 向能军, 龚为民, 等. 活性炭与壳聚糖对卷烟主流烟气中挥发性羰基化合物释放量的影响研究[J]. 精细化工中间体, 2014, 44(2): 60-64.
- [9] 王晓葵, 许萍, 叶侠英, 等. 不同脱乙酰度的壳聚糖对降低卷烟焦油和烟碱释放量的作用[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 17(2): 104-107. DOI:10.3969/j.issn.1004-1478.2002.02.027.
- [10] 胡苏林, 周仕禄, 巩文萍, 等. 酸溶壳聚糖对卷烟主流烟气中苯并[a]芘、苯酚释放量的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(9): 109-111. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.09.014.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境: GB/T 16447—2004[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 卷烟 用常规分析用吸烟机测定 总粒相物和焦油: GB/T 19609—2004[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 卷烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法: GB/T 23355—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 卷烟 烟气气相中一氧化碳的测定 非散射红外法: GB/T 23356—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [15] 詹光耀, 李明春, 辛梅华, 等. O,O'-双十二酰化-三甲壳聚糖季铵盐/胆固醇混合单分子膜性质[J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2486-2490. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2011.11.016.
- [16] 孟祥涛. 多氨基壳聚糖衍生物的制备及抑菌活性研究[D]. 青岛:中国科学院研究生院(海洋研究所), 2012.
- [17] DOS SANTOS Z M, CARONI A L P F, PEREIRA M R, *et al.* Determination of deacetylation degree of chitosan: A comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(18): 2591-2595. DOI:10.1016/j.carres.2009.08.030.

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)