

橡胶制品中 N-亚硝胺研究综述

李淑娟, 范山鹰

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 本文主要阐述橡胶制品硫化过程中可能产生的致癌物 N-亚硝胺。概述了可能产生 N-亚硝胺的配合剂, N-亚硝胺产生的机理以及检测方法; 通过查阅大量资料, 总结了目前国内外同行业对橡胶制品可能产生的 N-亚硝胺的研究发展状况。

关键词: 橡胶制品; N-亚硝胺; 检测

1 概述

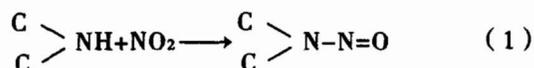
橡胶制品广泛应用于国防、工农业、服务行业等各个领域, 在人们日常生活中也经常使用。从食品领域中的高压锅垫圈, 各种玻璃瓶盖密封垫、生产各种液体调味品用的抽吸橡胶管等, 生活用品中涉及到的乳胶手套, 热水袋, 球杆套, 运动用球类、塑胶跑道等, 计生用品中的安全套、抚慰品等及许多儿童用具如婴儿奶嘴、吸嘴、橡皮球、儿童车中的扶手、皮球、气球、巴比娃娃、橡皮擦、橡皮泥等, 橡胶制品比比皆是。橡胶制品, 尤其是与人体直接接触的家用橡胶制品, 对健康的影响已成为人们关注的焦点, 对其可能产生的有毒有害物质, 特别是致癌性很强的 N-亚硝胺的研究、检测以及相应标准的制定非常重要。

N-亚硝胺是具有 $-N=N=O$ 官能团物质的总称, 大量的动物试验表明, 它们在人体内可能会将 DNA 烷基化, 最终诱发癌症, 其致癌性已经被公认。而且亚硝胺不仅通过呼吸道、消化道等进入人体, 也可以通过皮肤的吸收进入体内诱发癌症。添加有某些促进剂的橡胶制品在硫化过程中可产生各种类型的亚硝胺, 这些亚硝胺类物质或以硫化烟气的形式排出, 或以固体形式残留在橡胶制品中。在特定的使用环境下, 橡胶制品中的 N-亚硝胺被释放出, 从而有可能对人体造成巨大的危害。有关专家曾研究“亚硝胺暴露剂量、时间与肺癌效应关系和致癌多阶段模型的探讨”, 目的应用 Poisson 相乘模型和致癌多阶段理论分析了一个橡胶工人队列中亚硝胺暴露及与其有关的时间变量的肺癌危险度, 结果表明肺癌危险度随亚硝胺暴露年数增加而稳定升高。由此可见亚

硝胺致癌性对人体健康的危害是特别严重的。

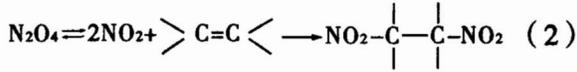
2 橡胶制品中亚硝胺产生的机理

绝大多数橡胶制品都是通过高温硫化最终成型的, 该过程中发生硫化反应主要是硫化剂和硫化促进剂。其中以仲胺(如吗啉、二异丙胺等)为基础的硫化促进剂和硫黄给予体分解后会给出仲胺, 并与空气中或配合剂中的氮氧化物 NO_x 在酸性条件下生成稳定的 N-亚硝胺, 如反应式(1)所示。仲胺主要来源于促进剂, 而氮氧化物的活性主要源于填料表面的吸附。国外许多国家已经将可能产生 N-亚硝胺的促进剂如次磺酰仲胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类以及硫黄给予体类的物质作为主要研究对象, 研究其可能产生的 N-亚硝胺种类和含量, 并尝试用其它促进剂代替这些物质。



橡胶制品中 N-亚硝胺产生的种类和含量也就主要取决于仲胺和氮氧化物 NO_x 两种物质。欧洲领先的塑料和橡胶研究的独立咨询公司 RA-PRA Technology Limited 研究人员以促进剂 TMID 为例, 通过大量试验数据研究了各种不同因素对所产生的 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 的影响。研究表明在其它因素不变的前提下, 三元乙丙橡胶配方中形成的 NDMA 总量最大, 是不饱和橡胶 SBR 和 NBR 的几倍到几十倍。不饱和橡胶中的 $C=C$ 会捕捉 N_2O 发生吸附, 如反应式(2)所示。从反应式可以看出, 聚合物的不饱和度越大, 吸附的 N_2O 越多, 参与形成 NDMA 反应的氮氧化物

越少,则硫化以后不饱和胶生成的 NDMA 的量就越少。



炭黑对 NDMA 的生成量却是没有规律可循的。理论上炭黑添加量越大,则表面吸附的活性氮氧化物越多,硫化后形成的 NDMA 应该越多,但实际上炭黑含量 25% 的硫化胶却比添加 50% 的硫化胶产生的 NDMA 更多。这可能是因为炭黑的影响因素比较多。不同品种的炭黑表面积不同,吸碘值越大,表面吸附的氮氧化物越多;炭黑新旧批次则会影响到表面吸附的氮氧化物的量;且炭黑在胶料中的分布是不可控的,众多因素使炭黑对 N 亚硝胺的形成促进作用相当复杂,此方面的工作还有待进一步探索。

其它因素的影响则是显而易见的,如促进剂 TMID 的添加量越大,硫化后检测到的 NDMA 也越多;胶料混炼温度越高,产生的 NDMA 越少;而新制备的配方比停放一段时间的配方检测到的 NDMA 更多。

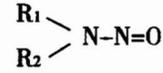
由此可见,橡胶制品中 N 亚硝胺的形成是很复杂的,尤其是产生量方面,由于产生量直接影响到对人体的危害,所以通过研究配方来控制 N 亚硝胺的形成量意义重大,还需进行大量的试验研究,才能得出更有利于人体健康的配方条件。

3 橡胶制品中 N 亚硝胺的检测方法

橡胶制品中 N 亚硝胺检测首先考虑的是如何从固体中将可能产生的 N 亚硝胺抽提出来,一般借助抽提装置可以完成。如果需要检测橡胶制品在使用环境下是否产生 N 亚硝胺,则可以模拟样品的液体使用环境采用浸泡的方法来提取样品。如最受关注的婴儿奶嘴,国外在这方面已经进行了检测研究,并且规定了相应的标准,标准中就是根据人体的唾液组成来模拟相应的液体,并浸泡样品,再采用适当的仪器进行检测。

可以检测 N 亚硝胺的方法很多,如薄层色谱法、分光光度法、气相色谱(液相色谱)—热能分析法和总量测定法等。薄层色谱法主要是分离各种有机物,将样品与各种 N 亚硝胺标准物质在同一条件下进行试验,即可确定样品中产生的 N 亚硝胺种类。此方法操作简单快捷,但是分离效果

较差且毒性较强,只能用于简单的样品分离,准确检测 N 亚硝胺还是非常困难的。由于亚硝胺是一类含有 N—N=O 官能团的化合物,其一般结构式为:



分光光度法即根据 R_1 和 R_2 化学结构的不同使它们在紫外光吸收的最大波数不同进行检测。先以亚硫酸酐或 $\text{HB r}-\text{HOAc}$ 等去亚硝基剂打断样品中亚硝胺的 N—NO 官能团,使之产生 NOC 或 NOBr,再被吸收液转化为 NO_2 并显色,测量吸光度后再换算成亚硝胺的含量,但 NOB 在吹出过程中可能会发生分解,影响测定出的亚硝胺含量。该法检测灵敏度高,反应专性强而且快速简便,但是只能测定 N 亚硝胺的总含量,具体定性是哪一种 N 亚硝胺则需要更灵敏的仪器进行测定。

气相色谱法—热能分析仪是目前灵敏度最高,也最具有针对性的 N 亚硝胺测定方法。采用气相色谱法将样品中的各组分逐一进行分离,再通过热能分析仪进行定性及定量检测。在非挥发性 N 亚硝胺的测定中,高效液相色谱和热能分析仪联用(HPLC-TEA)测定亚硝胺不仅无需对样品作衍生化处理,而且选择性很高,正在逐步取代传统的紫外检测器(HPLC-UV)。

色谱和分光光度法等手段可以将待测样品中的亚硝胺分离后逐一定量,而质谱和热能分析仪也可作为定量检测的仪器;从理论上讲,这样可望同时完成亚硝胺的定性和定量检测,但是往往受到诸如色谱柱分离效果的限制而难以检测到全部组分。如果只是需要测定橡胶制品中 N 亚硝胺的总含量是否在规定范围之内,则可以采用总量测定法来衡量。

总量测定法在烟草中使用比较多,橡胶制品也可以借鉴,该方法是将 N—NO 官能团数量作为参数而进行亚硝胺表现总量的测定,其原理是检测 N—NO 键断裂后释放出的 NO 游离基,使用热能分析仪(TEA)或“NO 化学发光检测器”或将 NO 转化显色后用分光光度法测定。但是,无论是 TEA 还是“NO 化学发光检测器”都十分昂贵并且应用面很窄,难以在大多数基层实验室普遍采用。改进型分光光度法(Spectrophotometric)

Method)作为快速检测亚硝胺表现总量的新手段,已经在文献中不断被报道。根据所测的亚硝胺表现总量值可以确定橡胶制品中N亚硝胺含量是否超过规定,是否对人体有害。

4 国内外研究现状分析

近年来国际上对某些促进剂在橡胶加工过程中,易产生有害亚硝胺的促进剂的毒性问题日益重视,有关亚硝基化合物的生成、影响等课题研究成为全球橡胶促进剂领域的热点话题。因此新的橡胶促进剂也多为替代产生亚硝胺的促进剂品种。目前国外研究表明可能产生亚硝胺的硫化促进剂大概有氨基酸盐类如PZ、ZDC、ZDBDC(二丁基二硫化氨基甲酸锌)、NBC(二丁基二硫化氨基甲酸镍)等;次磺酰仲胺类如NOBS、DBS(N,N-二异丙基苯并噻唑-2次磺酰胺)、DEBS(N,N-二乙基-2苯并噻唑次磺酰胺)等;秋兰姆类如TMIM、TMID、TEID(二硫化四丁基秋兰姆(TBID)等);二硫代胺类如DIDM(二硫代二吗啡啉)等;二硫代氨基甲酰次磺酰胺类如OTIOS(N-氧联二亚乙基硫化氨基甲酰-N-氧联二亚乙基次磺酰胺)等。

目前,世界促进剂的发展逐渐趋向于环保化、功能化和集中化。从技术角度来看,近年来国际上对某些促进剂在橡胶加工过程中,易产生有害的亚硝胺的促进剂的毒性问题日益重视,鉴于此全球许多限制性法规相继出台,德国早在1982年就颁布法规控制亚硝胺含量。美国、日本、法国、英国也积极开发不产生亚硝胺的新型硫化促进剂,并相继停止使用会产生亚硝胺的促进剂。因此形成了环保硫化促进体系,并开发生产一些环保新品种来代替有致癌危险的产品。1997年北京橡胶研究设计院剖析测定,欧美轮胎中已经捕捉不到吗啉残基的痕迹量,这就确认一些会产生亚硝胺如NOBS等促进剂在欧美国家已经不使用了。从市场营销来讲,更加重视产品的应用性能研究,开发功能化促进剂母粒和预分散体,加大复配研究与开发力度成为国外主要促进剂生产商占领和扩大市场的主要手段之一。

全球橡胶助剂经过多年使用,橡胶助剂品种

生产与应用越来越趋于成熟,主要集中在无污染、性能良好的一些品种上面。其中次磺酰仲胺类促进剂的替代品种主要有TBS、TBSI、CBBS等;秋兰姆类促进剂替代品种为TBID等;二硫代氨基甲酸盐类促进剂的替代品种为ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌)等;常用的DIDM及OTIOS是以仲胺为基础的硫黄给予体交联体系替代品种为Duralink HTS(六亚甲基双硫代硫酸盐)和Perkalink 900[1,3-(柠康马来酰亚胺甲基)苯]。因此上述所介绍的一些替代品种成为今后橡胶促进剂亟待发展的品种。

除上述介绍的促进剂值得开发和环保新品种外,还有如美国Van derbilt公司开发的SOBAT(异丁基二硫化四甲基秋兰姆);美国固特异公司开发了OTIOS(N-氧二乙撑硫代胺基甲酸-N-叔丁基次磺酰胺)和丁基二硫代胺基甲酸锌;美国康普顿公司开发CBBS英国Robinson-Brothers公司开发的分子中不含氮的Robac AS100(异丙基黄酸多硫化物)等。

随着在1982年颁布的作为控制婴儿奶瓶奶嘴和抚慰器中N亚硝胺和可硝化胺的联邦法规,天然橡胶工业在早期就受到注意。2004年德国科学家研究发现,目前市场上绝大部分的安全套含有致癌物质N亚硝胺。德国《世界报》报道,研究人员对德国市场上的32种安全套样品进行了检验,发现其中有29种含有过量的N亚硝胺。对此,研究人员要求安全套生产厂家使用无危害物质,并建议政府通过制定法律规定N亚硝胺的使用量。我国为此也揭开了国内安全套及乳胶奶嘴是否有N亚硝胺的讨论,但由于国内安全套和奶嘴没有N亚硝胺的检测标准和检测数据,质监部门、生产厂商及有关专家均无法给出肯定的回答,只能是有待进一步证实。欧美国家非常重视人类健康,对橡胶制品中可能产生的有毒、有害物质制定了相关法规和标准。英国标准BS对儿童用护理消费品种可能产生的化学物质做出了一系列规定,其中BS EN12868:1999对橡胶制奶嘴和吸嘴中释放的N亚硝胺及N亚硝基衍生物的检测方法做出规定,并限制该类产品中N亚硝胺的总含量每千克不得超过0.01mg。美国标准ASTM F1313-90(1999)规定了橡皮奶嘴上的橡胶短接管中挥发性N亚硝胺含量的等级。2007年2月22

日德国联邦食品、农业和消费者保护部向世界贸易组织贸易技术委员会发布修订“有关由天然橡胶或合成橡胶制成的玩具、气球德国第14号法令”的TBT通报,规定了在天然橡胶或合成橡胶气球中N亚硝胺和N可亚硝化物质的最高允许限量。日本的橡胶检测专门列有橡胶制品安全性评价项目,可见欧美和日本等发达国家对N亚硝胺物质的检测以及总含量的限量非常重视,这方面的研究工作一直倍受关注。

我国在开发生产不产生N亚硝胺物质的硫化促进剂方面进行了比较多的工作,大力提倡并逐步使用不生成亚硝胺的促进剂代替现有生成亚硝胺的促进剂。但是,目前可用的不生成亚硝胺的促进剂品种有限。我国在橡胶制品可能产生的有毒有害化学物质方面的研究较少,至今家用橡胶制品的N亚硝胺监测没有相应的规定或标准,相应的研究也未见报道。目前对N亚硝胺的研究还局限于对国外研究资料的整理和引用,甚至到国外检测公司进行制品中N亚硝胺的检测。在不可能完全控制橡胶制品可能产生N亚硝胺的情况下,对橡胶制品尤其是

对家用橡胶制品使用过程中可能产生的N亚硝胺进行深入研究,建立家用橡胶制品中N亚硝胺的检测方法、安全限量及其标准是非常必要的,也希望该方面工作能够得到相关部门的重视和支持,共同将家用橡胶制品中产生的致癌性N亚硝胺带来的危害降到最低,以维护全民的身体健康。

5 结论

总之,我国在橡胶制品N亚硝胺方面的研究与国外发达国家的差距还比较大。目前国内还没有专门检测橡胶制品中N亚硝胺含量的机构,北京橡胶工业研究设计院试验检测中心在该方面进行了研究探索,将样品进行前期处理后,采用气相-热能分析法可以检测出橡胶制品中是否含有N亚硝胺。结果表明,在婴儿用奶嘴、计生用品中均检测到N亚硝胺,此结论不得让我们重视橡胶制品中N亚硝胺的研究检测工作,也希望能得到有关部门的帮助和支持。

参考文献:略

大陆通用集团在印度建立 一家液压制动系统工厂

大陆通用集团日前宣布,其下属汽车系统部门已与印度RICO汽车工业有限公司签署一项协议,双方将合资在印度建立一家主要生产液压制动系统的工厂,双方各拥有50%的股份。该厂建设分为两期,一期年销售额达到3000万欧元,于2008年第四季度投产,将雇佣450名员工。二期年销售额达到6500万欧元,并计划扩大员工175人,致使员工总数达到625人。

该厂除生产液压制动产品,还致力于鼓式刹车、主气缸、刹车助力器等方面的服务。这将给印度地区设计制造商(OEM)提供良好的服务平台。

印度RICO汽车工业有限公司是一家有着悠久历史的上市公司,主要从事汽车和摩托车零部件生产,产品为福特、沃尔沃、本田、铃木等世界著名汽车和摩托车厂家配套,并与印度本土的TA-

英雄本田等民族品牌企业有着良好的业务关系,是印度汽车和摩托车制造行业的重点企业。

罗永浩

北欧化工集团将扩大 巴西聚丙烯复合物产能

北欧化学工业集团近日宣布,将在巴西投资扩大Itatiba(SP)厂的聚丙烯复合物产能,此项目将于2008年中期竣工,新增产能为年产1.1万聚丙烯复合物材料。此次提高产能主要是为了满足汽车和家用电器行业的市场快速需求。

北欧化学工业集团是一个领先的创新和增值塑料解决方案的供应商。在聚乙烯和聚丙烯业务领域拥有40多年的丰富经验,并专注于开发管道系统、能源和通信电缆、汽车和高级包装市场。

向怀远