ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ФИЛЬТРАХ СИГАРЕТ

А.М. Брайкова, Н.П. Матвейко,
В.В. Садовский

УДК 543.253

РЕФЕРАТ

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, СОДЕРЖАНИЕ, ФИЛЬТРЫ СИГАРЕТ, ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено содержание ртути, цинка, кадмия, свинца и меди в образцах фильтров сигарет до и после курения.

Установлено, что материалы фильтров сигарет содержат цинк, свинец, медь и ртуть, причем в концентрациях иногда выше, чем в табаке сигарет.

Показано, что в ряде случаев в материале фильтра до курения количество тяжелых металлов выше, чем в материале фильтра выкуренной сигареты. Это свидетельствует о том, что фильтры не всегда снижают содержание тяжелых металлов в сигаретном дыме, могут являться дополнительным источником поступления тяжелых металлов в организм человека.

ABSTRACT

HEAVY METALS, CONTENT, FILTERS OF CIGARETTES, STRIPPING VOLTAMMETRY

The method of stripping voltammetry studied the content of mercury, zinc, cadmium, lead and copper in samples of filters of cigarettes before and after smoking.

It is established that materials of filters of cigarettes contain zinc, lead, copper and mercury, and in concentration, sometimes higher than in tobacco of cigarettes.

It is shown that in some cases in a filter material before smoking the amount of heavy metals is higher, than in a filter material of smoked cigarette. It shows that filters do not always reduce the content of heavy metals in a cigarette smoke, and can be an additional source of heavy metals in an organism of the person.

Исследования, выполненные нами ранее, показали, что в табаке сигарет содержатся такие тяжелые металлы, как свинец, кадмий, медь и цинк [1], среди которых свинец и кадмий являются канцерогенами [2]. Было также установлено, что в процессе выкуривания сигарет эти тяжелые металлы в том или ином количестве переходят в сигаретный дым, а значит, могут через легкие попасть в организм человека.

Для снижения токсичности сигаретного дыма применяют фильтры, которые обычно изготавливают из ацетатного или целлюлозосодержащего волокна с нанесением на его поверхность веществ, обладающих адсорбционными свойствами, или пропитанного этими веществами [3]. В качестве таких веществ обычно используют растворимые в воде соли двухвалентных металлов, ацетат железа, ацетат меди, сульфат цинка и другие, которые уменьшают в сигаретном дыме никотин, а также органические кислоты (аскорбиновая, лимонная и др.), снижающие содержание в табачном дыме альдегидов [3].

Для изготовления фильтров сигарет все большее распространение получают импрегнированные адсорбенты – пористые алюмосиликаты, в том числе природные цеолиты с импрегнирующими добавками ацетата цинка, ионов свинца и ионов олова. Такие фильтры связывают до 95 % окиси углерода, содержащейся в табачном дыме [3].

Основным недостатком фильтров сигарет является то, что эти фильтры практически не улавливают из сигаретного дыма тяжелые металлы. Кроме того, они при нагревании могут сами де-

Витебский государственный технологический университет

структировать с образованием токсичных соединений [3].

В этой связи представляло интерес провести исследования, направленные на определение содержания цинка, кадмия, свинца, меди и ртути в фильтрах сигарет до и после курения, и тем самым оценить возможность снижения содержания тяжелых металлов в сигаретном дыме с помощью фильтров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения тяжелых металлов в фильтрах сигарет применяли метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Этот метод включает электрохимическое концентрирование определяемых металлов на индикаторном электроде в течение заданного времени и регистрацию вольтамперной кривой процесса анодного растворения накопленных металлов. Возникающий в процессе растворения ток имеет форму пика. Потенциалы пиков позволяют идентифицировать металл (качественная характеристика), а максимальный ток пропорционален концентрации металла в растворе (количественная характеристика) [4].

В качестве объектов исследования выбраны фильтры различных марок сигарет, приобретенных в розничной сети магазинов. Наименования сигарет приведены в таблице 1. Выкуривание сигарет осуществляли посредством их подсоединения к водоструйному насосу. Подготовку проб каждого фильтра до и после выкуривания сигарет проводили методом мокрой минерализации с использованием двухкамерной программируемой печи марки ПДП – 18М [5]. Фильтры, массы которых составляли от 0,113 г до 0,298 г, брали целиком. Проводили высушивание проб при температуре 150 – 160 ^{0}C в течение 5 часов. Затем пробы обрабатывали концентрированной азотной кислотой, 30 %-ным раствором пероксида водорода и выпаривали до сухого остатка при температуре 120 ^{0}C. Пробы озоляли при температуре 450 ^{0}C в течение 30 минут. Обработку пробы концентрированной азотной кислотой и 30 %-ным раствором пероксида водорода, выпаривание и озоление проводили неоднократно (обычно 3 раза) до получения однородной золы серого цвета. Золу растворяли в 10 мл 0,45 М раствора муравьиной кислоты, приготовленного на основе дважды дистиллированной воды (бидистиллят).

Для определения в фильтрах сигарет Zn, Cd, Pb и Cu применяли анализатор вольтамперометрический марки ТА–4 («Томьаналит», Томск), а для определения Hg – анализатор марки АВА–3 («Буревестник», Санкт-Петербург). В качестве индикаторного электрода при определении Zn, Cd, Pb и Cu применяли амальгамированный серебряный электрод, а при определении Hg – углеситалловый электрод. Электродом сравнения во всех исследованиях являлся хлорсеребряный электрод в 1М растворе хлорида калия. Хлорсеребряный электрод выполнял также роль вспомогательного электрода при определении Zn, Cd, Pb и Cu . Вспомогательным электродом при определении Hg являлась платиновая проволока.

Определение тяжелых металлов проводили методом добавок, для чего использовали стандартный раствор, содержащий по 2 мг/л цинка, кадмия, свинца и меди, который был приготовлен на основе государственных стандартных образцов (ГСО) и бидистиллята. Отдельно из оксида ртути марки «чда» готовили стандартный раствор, содержащий 2 мг/л ртути. Каждую пробу анализировали не менее четырех раз. Расчет содержания Zn, Cd, Pb, Cu и Hg в фильтрах сигарет до и после курения выполняли по разности вольтамперных кривых пробы и фона, пробы с добавкой стандартного раствора и фона с помощью программы “VALabTx” и персонального ЭВМ. Среднее значение (χ), дисперсию (V), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (Sr) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % (±Δx) рассчитывали по методике, изложенной в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии требует выбора оптимальных условий анализа, а именно: состава фонового электролита, потенциала и продолжительности всех стадий анализа, а также скорости развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой. С этой целью был выполнен комплекс исследований модельных растворов (растворы с известным содержанием металлов) по определению в них цинка, кадмия, свинца, меди и ртути. Определены следующие

Витебский государственный технологический университет

условия выполнения анализа фильтров сигарет: электрохимическую очистку индикаторного электрода при определении Zn, Cd, Pb и Cu на анализаторе ТА–4 необходимо проводить при потенциале +100 мВ в течение 20 секунд. Накопление металлов на поверхности амальгамированного серебряного электрода следует выполнять при потенциале –1400 мВ в течение 20–40 секунд. Успокоение раствора проводить при потенциале –1100 мВ в течение 10 секунд. Развертку потенциала осуществлять со скоростью 80 мВ/с в интервале потенциалов от –1100 мВ до +100 мВ. В качестве фонового электролита использовать раствор муравьиной кислоты концентрацией 0,45 моль/л.

Определение ртути (Hg) выполняли на анализаторе АВА-3 в следующих условиях: потенциал очистки углеситаллового электрода +450 мВ, время очистки 10 секунд; накопления ртути на поверхности индикаторного электрода в интервале потенциалов от –1200 до –1000 мВ в течение 40–60 секунд; потенциал успокоения раствора –1100 мВ, время успокоения – 3 секунды. Регистрация анодной вольтамперной кривой в интервале потенциалов от –1100 мВ до + 450 мВ при скорости развертки потенциала 5000 мВ/с на фоне водного раствора электролита, содержащего 0,3 моль/л H_2SO_4, 0,1 моль/л KNO_3 и 0,0005 моль/л трилона Б.

Для всех проб фильтров сигарет до и после курения с использованием выбранных условий получены анодные вольтамперные кривые. На рисунках 1 и 2 такие кривые, как пример представлены при определении Zn, Cd, Pb и Cu в пробах фильтров сигарет № 1 KENT CLICK SWITCH REFRESH до и после курения.

Из рисунков видно, что на вольтамперной кривой фонового электролита в интервале потенциалов от –1100 мВ до +100 мВ отсутствуют пики тока окисления (кривая 1). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов. На вольтамперных кривых проб (кривая 2) имеется три максимума тока при потенциалах –850, –350 и –40 мВ, которые соответствуют окислению цинка, свинца и меди, сконцентрированных на индикаторном электроде. При введении в раствор добавки стандартного раствора максимумы тока окисления цинка, свинца и меди на вольтамперной кривой (кривая 3) увеличиваются, а также регистрируется максимум тока окисления кадмия. На основании этого можно сделать вывод о том, что в пробах фильтра сигарет № 1 KENT CLICK SWITCH REFRESH как до, так и после курения содержатся цинк, свинец и медь, но практически отсутствует кадмий. Такой же вид кривых фонового электролита, пробы и пробы с добавкой стандартного раствора характерен для всех изученных проб фильтров сигарет при определении цинка, кадмия, свинца и меди.

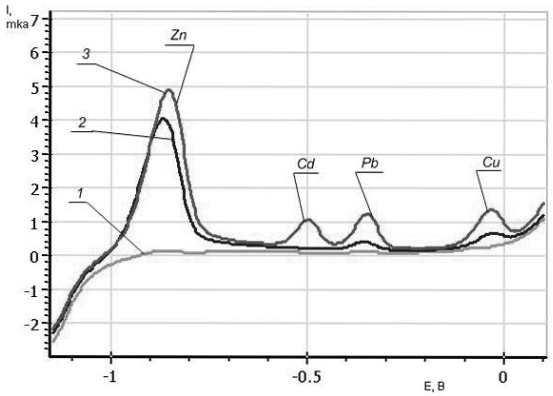


Рисунок 1 – Анодные вольтамперные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы фильтра сигарет № 1 KENT CLICK SWITCH REFRESH до курения, 3 – пробы фильтра с добавкой стандартного раствора. Температура 250 °С

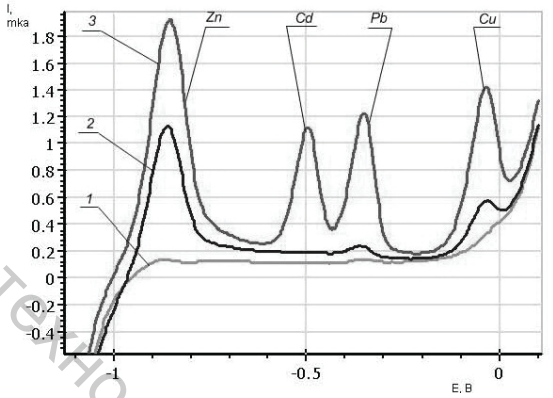


Рисунок 2 – Анодные вольтамперные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы фильтра сигарет № 1 KENT CLICK SWITCH REFRESH после курения, 3 – пробы фильтра с добавкой стандартного раствора. Температура 250 °С

Витебский государственный технологический университет

Кривые разности вольтамперных кривых пробы и фонового электролита, а также пробы с добавкой стандартного раствора и фонового электролита, зарегистрированные с помощью анализатора марки АВА–3 при анализе пробы фильтра сигарет № 6 PALL MALL NANOKINGS BLUE на содержание ртути, в качестве примера представлены на рисунке 3.

Из рисунка 3 видно, что на кривой пробы (кривая 1) при потенциале –15 мВ имеется максимум тока, который соответствует окислению сконцентрированной на углеситалловом индикаторном электроде ртути. При введении в раствор добавки стандартного раствора ртути этот максимум тока возрастает. Отсюда следует, что в пробе фильтра сигареты № 6 PALL MALL NANOKINGS BLUE после курения содержится ртуть.

Результаты определения содержания цинка, кадмия, свинца, меди и ртути в мг на 1 кг материала фильтра до и после курения приведены в таблицах 1 и 2, а в мкг на одну сигарету – в таблицах 3 и 4 соответственно.

Из таблиц 1 и 2 видно, что в фильтрах сигарет до курения содержатся цинк, свинец,, медь, ртуть, но отсутствует кадмий. При этом содержание этих металлов в фильтре (мкг на одну сигарету таблица № 3) зачастую превышает их содержание в табаке сигареты [1].

Из данных таблицы 1 следует, что наибольшее количество (мг/кг) цинка (52±0,6),

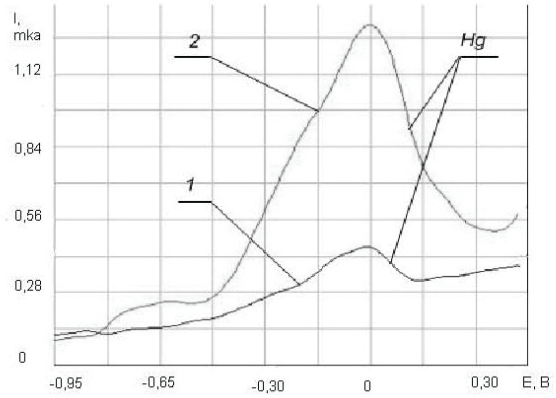


Рисунок 3 – Кривые разности вольтамперных кривых: 1 – пробы и фонового электролита; 2 – пробы с добавкой стандартного раствора и фонового электролита, зарегистрированные с на анализаторе марки АВА–3 при анализе фильтра сигареты №6 PALL MALL NANOKINGS BLUE на содержание ртути. Температура 250 ^{0}C

свинца (3,9±0,14) и ртути (36,7±0,5) содержится в материале фильтра образца сигареты № 2 (KENT SILVER), а меди (5,4±0,19) – в материале фильтра образца сигареты № 4 (CAMEL WHITE). Меньше всего цинка, свинца и меди содержится в фильтре образца сигареты № 3 (KENT HD (4)).

В расчете на фильтр одной сигареты (таблица 3) наибольшее количество (мкг) цинка (8,3±0,12), меди (0,72±0,058) и ртути (6,95±0,09) обнаружено в образце сигареты № 1 (KENT CLICK SWITCH

Таблица 1 – Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg (мг/кг) в материале фильтра до курения

№ образца, название сигарет	Содержание металла, мг/кг материала фильтра									
	Zn	S_r, %	Cd	S_r, %	Pb	S_r, %	Cu	S_r, %	Hg	S_r, %
1. KENT CLICK SWITCH REFRESH	28±0,4	1,0	–	–	1,9±0,07	2,7	2,4±0,11	3,2	23,3±0,3	0,9
2. KENT SILVER	52±0,6	0,8	–	–	3,9±0,14	2,6	3,9±0,14	2,6	36,7±0,5	1,0
3. KENT HD (4)	16±0,3	1,3	–	–	1,3±0,06	3,3	2,6±0,11	3,0	10,5±0,2	1,5
4. CAMEL WHITE	29±0,4	1,0	–	–	2,6±0,11	3,0	5,4±0,19	2,5	26,3±0,3	0,8
5. LUCKY STRIKE	20±0,3	1,1	–	–	3,6±0,14	2,8	3,6±0,14	2,8	11,7±0,2	1,2
6. PALL MALL NANOKINGS BLUE	17±0,3	1,3	–	–	2,3±0,10	3,1	2,7±0,11	2,9	11,6±0,2	1,2

Витебский государственный технологический университет

Таблица 2 – Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg (мг/кг) в материале фильтра после курения

№ образца	Содержание металла, мг/кг материала фильтра									
	Zn	S_r, %	***Cd***	S_r, %	***Pb***	S_r, %	***Cu***	S_r, %	***Hg***	S_r, %
1	9,4±0,2	1,5	0,009±0,0008	6,7	0,56±0,03	4,2	2,2±0,10	3,2	12,1±0,20	1,2
2	52±0,6	0,8	-	–	3,8±0,14	2,6	0,58±0,03	4,2	14,7±0,50	1,0
3	18±0,3	1,3	-	–	0,42±0,03	4,3	2,0±0,09	3,2	2,4±0,07	2,1
4	29±0,4	1,0	0,0003±0,00003	7,9	0,39±0,02	4,5	3,7±0,13	2,6	12,5±0,07	1,1
5	26±0,4	1,0	-	–	1,33±0,06	3,3	1,4±0,06	3,3	8,1±0,20	1,8
6	25±0,3	1,0	-	–	1,01±0,05	3,5	2,7±0,11	3,0	6,2±0,10	1,2

REFRESH), а свинца (0,66±0,025) – в образце сигареты № 5 (LUCKY STRIKE). Минимальное же количество всех металлов в фильтре одной сигареты содержится в образце № 6 (PALL MALL NANOKINGS BLUE).

Сопоставление данных таблицы 3 и 4 показывает, что после выкуривания сигарет содержание свинца в фильтре (мкг на 1 сигарету) во всех изученных образцах снизилось в среднем на 77 %, меди – на 79 %. Содержание цинка в образцах фильтров сигарет № 1 и № 2 также снизилось на 68 и 33 % соответственно. В то же время в фильтрах образцов сигарет № 3, № 4, № 5 и № 6 содержание цинка (мкг на одну сигарету) после выкуривания возросло в среднем на 28 % по сравнению с содержанием этого металла в фильтрах до курения. В материале фильтров образцов сигарет № 1 и № 4 после выкуривания сигарет был обнаружен кадмий, в то время как до курения этот металл в фильтре отсутствовал во всех изученных образцах (см. таблицу №3). Что касается ртути, то содержание этого металла в материале фильтров после выкуривания сигарет снизилось в образцах №№ 1–4 и 6, в то время как в фильтре образца сигареты № 5 содержание ртути после выкуривания сигареты возросло примерно на 10 %.

Анализ результатов, представленных в таблицах 1–4, показывает, что содержание цинка в материалах фильтров после курения образцов № 2–6 возрастает в сравнении с содержанием металла в материалах фильтров до курения, либо остается неизменным. Исключение составляет образец № 1, в котором содержание цинка в материале фильтра после курения снизилось более чем на 66 %.

В материалах фильтров до курения всех образцов не обнаружено содержание кадмия, в то время как после курения в образцах № 1 и № 4 обнаружены следовые количества кадмия.

Содержание свинца и меди в материалах фильтров после курения всех образцов снижается в сравнении с содержанием этих металлов в материалах фильтров до курения. Исключение

Таблица 3 – Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg (мкг на 1 сигарету) в материале фильтра до курения

№ образца	Содержание металла, мкг				
	Zn	***Cd***	***Pb***	***Cu***	***Hg***
1	8,3±0,12	–	0,57±0,021	0,72±0,058	6,95±0,09
2	8,1±0,09	–	0,60±0,022	0,60±0,022	5,69±0,08
3	4,3±0,08	–	0,35±0,016	0,70±0,030	2,95±0,06
4	3,3±0,05	–	0,29±0,012	0,61±0,021	3,66±0,04
5	3,6±0,05	–	0,66±0,025	0,66±0,025	2,59±0,04
6	2,3±0,04	–	0,31±0,014	0,37±0,015	1,85±0,03

Витебский государственный технологический университет

составляет лишь образец фильтра № 6 после курения, где содержание меди остается неизменным.

Содержание ртути во всех образцах материалов фильтров после курения снижается в сравнении с содержанием *Hg* в материалах фильтров до курения.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что материалы фильтров сигарет содержат цинк, свинец, медь и ртуть, причем в концентрациях иногда выше, чем в табаке сигарет.

2. Показано, что в ряде случаев в материале фильтра до курения содержание тяжелых металлов выше, чем в материале фильтра выкуренной сигареты. Это свидетельствует о том, что фильтры могут являться дополнительным источником поступления тяжелых металлов с дымом в организм человека.

3. Фильтры сигарет не являются гарантией исключения попадания в организм человека тяжелых металлов, большинство из которых обладают канцерогенными свойствами.

Таблица 4 – Содержание Zn, Cd, Pb, Cu и *Hg (мкг) на 1 сигарету в материале фильтра после курения*

№ образца	Содержание металла, мкг				
	Zn	Cd	Pb	Cu	Hg
1	2,7±0,06	0,0026±0,0002	0,16±0,009	0,64±0,028	3,61±0,06
2	5,5±0,06	–	0,40±0,014	0,06±0,003	2,28±0,03
3	5,1±0,09	–	0,12±0,016	0,56±0,025	0,65±0,02
4	4,0±0,05	0,00004±0,000004	0,05±0,007	0,51±0,018	1,41±0,04
5	5,7±0,08	–	0,29±0,013	0,31±0,014	1,47±0,04
6	4,0±0,06	–	0,16±0,008	0,43±0,018	0,84±0,02

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Матвейко, Н.П. Определение некоторых тяжелых металлов в табачном материале /Н.П. Матвейко, А.М. Брайкова, В.В. Садовский // Материалы докладов 46 Республиканской научно-технической конференции преподавателей и студентов, ВГТУ. – Витебск, 2013. С. 198-199.

2. Тиво, П.Ф. Тяжелые металлы и экология /П.Ф. Тиво, И.Г. Быцко. – Минск: Юнипол, 1996. – 230 с.

3. Воронков, М.Г. Фильтр для сигарет: пат. РФ № 2113810, МПК 8 A24D3/00 / М.Г. Воронков, И.В. Жигачева, Л.С. Евсеенко [и др.]; заявитель Институт биохимической физики РАН; заявл. 10.09.1996; опубл. 27.06.1998.

REFERENCES

1. Matveiko, N.P., Braikova, A.M. Sadovski, V.V. (2013), Definition of some heavy metals in a tobacco material, Materials of reports 46 Republican scientific and technical conferences of teachers and students, VGTU. Vitebsk, pp. 198-199.

2. Tivo, P. F., Bytsko, I.G. (1996), Heavy metals and ecology. Minsk: Yunipol, 230 pages.

3. Voronkov, M.G., Zhigacheva, I.V., Evseenko, L.S. Filter for cigarettes: patent of Russian Federation No. 2113810, MPK 8 A24D3/00; applicant is Institute of biochemical physics of the Russian Academy of Sciences; declared 10.09.1996; published 27.06.1998.

4. Vydra, F., Shtulik, K., Yulakova, E. (1980), Inversion

Витебский государственный технологический университет

4. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия /Ф Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – Москва: Мир, 1980. – 278 с.

5. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929. – Введ. 01.01.1996. – Минск: Изд-во стандартов, 1995. – 16 с.

6. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания: МИ 2336-95. – Введ. 09.12.1997. – Екатеринбург, 1995. – 45 с.

voltammetry. – Moscow: Mir, 278 pages.

5. Raw materials and foodstuff. Preparation of tests. Mineralization for definition of the maintenance of toxic elements: GOST 26929. – Vved. 01.01.1996. – Minsk: Publishing house of standards, 1995. – 16 pages.

6. Characteristics of an error of results of the quantitative chemical analysis. Algorithms of estimation: MI 2336-95. – Vved. 09.12.1997. – Yekaterinburg, 1995. – 45 pages.

Витебский государственный технологический университет

Статья поступила в редакцию 27. 01.2014 г.