

ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В АЭРОЗОЛЕ ТАБАЧНОГО ДЫМА

Медведева С.Н., науч. сотр.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт табака,
махорки и табачных изделий», г. Краснодар

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы химического состава табачного дыма и процессов образования летучих органических соединений. Приведена токсикологическая характеристика бензола и 1,3-бутадиена и пути его миграции в объектах окружающей среды. Методы определения бензола, 1,3-бутадиена. Рассмотрены вопросы Рамочной конвенции по борьбе с табаком (РКБТ) ВОЗ и проблемы формирования отчета об ингредиентах к ТР ТС 035/2014.

Ключевые слова: бензол, 1,3-бутадиен, главная струя дыма, токсичные вещества, безопасность табачных изделий, химический состав дыма, летучие органические вещества.

В настоящее время в табачном дыме содержится более 4000 тысяч различных соединений, токсичность и канцерогенность многих из них является неизученной. Существуют различные перечни токсичных веществ, такие как список Хоффмана, список веществ ВОЗ и другие [11]. Широкое распространение сигарет с фильтром и использование различных добавок, в первую очередь соусов, и ароматизаторов требует фундаментальных исследований состава табачного дыма. Кроме того, результаты медико-биологических исследований указывают на присутствие в дыме различного рода токсичных веществ, а для их определения и уменьшения концентрации также необходимы знания в области химии табачного дыма.

По результатам исследований, наибольший удельный вес (измеряемый в миллиграммах на сигарету) в табачном дыме составляют- содержание смолы, никотина и монооксида углерода, которые и нормируются в России ТР ТС 035/2014. Содержание токсичных веществ таких как мышьяк, ртуть, кадмий, бензапирен, 3-аминобифенил ничтожно мало и составляет наногаммы на сигарету. Содержание остальных токсичных веществ измеряется в микрограммах на сигарету. Причем просматривается тенденция, что с уменьшением содержания смолы, никотина и монооксида углерода в табачном дыме уменьшается и содержанием других токсичных веществ [2]. Методы определения смолы, никотина, монооксида углерода в табачном дыме разработаны, апробированы, много лет используются в лабораторной практике, существуют как международные стандарты их определения, так и межгосударственные и российские ГОСТы и ГОСТ Р [10]. Для определения некоторых токсичных веществ в дыме сигарет существуют методики ISO, CORESTA, TOBLABNET, Health Canada по определению нитрозоаминов, бензапирена, летучих и полуметучих органических веществ в дыме сигарет. Определение этих и других веществ проводится с помо-

щью методик, принятых различными производителями. Данные методики не стандартизированы на международном уровне, поэтому их применение в российской лабораторной практике затруднено. В мировой практике идет разработка методов определения токсичных веществ, согласно списка ВОЗ, но на сегодняшний день они находятся на стадии разработки.

В апреле 2008 года президентом РФ был подписан Федеральный закон № 51-ФЗ «О присоединении Российской Федерации к Рамочной конвенции ВОЗ по борьбе против табака». В рамках реализации этого закона разработана «Национальная стратегия по борьбе против табака», включающая основные направления государственной политики в области борьбы против табака на среднесрочную перспективу, исходя из объективных условий развития ситуации с распределением потребления табака в Российской Федерации.

Руководящие принципы к статьям 9-10 РКБТ ВОЗ предлагают государствам ведение мер, призванных способствовать усилению политики по борьбе в странах-участницах РКБТ ВОЗ.

В качестве мер предлагается введение:

- регулирования состава табачных изделий и раскрытие предприятиями-производителями табачной продукции информации о табачных изделиях путем информирования правительственных органов и общественности о составе табачных изделий и выделяемых ими продуктов;
- механизмов, направленных на снижение привлекательности табачных изделий и аддиктивности.

Рекомендательные руководящие принципы были приняты Конференцией Сторон на ее четвертой сессии в 2010 году с поправками, принятыми на пятой сессии в 2012 г. и ее положения уточнены по результатам седьмой сессии конференции сторон, которая проходила в Дели (Индия) с 7 по 12 ноября 2016 года.

В пункте 3 Проекта «Формы отчета о составе реализованных на территории государства – члена Евразийского экономического союза в течение отчетного календарного года табачных изделий и выделяемых им веществах» к техническому регламенту Таможенного союза «Технический регламент на табачную продукцию» (ТР ТС 035/2014) содержится требование по предоставлению изготовителями или импортерами табачной продукции информации о составляющих табачного дыма сигареты, в частности о содержании многоядерных ароматических углеводородов (бензапирен), летучих органических веществ (бензол, 1,3-бутадиен, формальдегид, ацетальдегид), нитрозоаминов, металлов (мышьяк, кадмий, хром, свинец, ртуть, никель, селен), оксиси азота и цианида водорода в дыме, выделяемом табачным изделием. Решение Коллегии ЕЭК от 26 января 2016 года № 9 «О перечне стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза «Технический регламент на табачную продукцию» (ТР ТС 035/2014) и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования соответствующих межгосударственных (региональных) стан-

дартов, содержащих методы определения указанных веществ» предполагается предоставление информации через год в виде отчета об ингредиентах [9] .

В 2010 году Третья Конференция Сторон (COP 3) Рамочной конвенции ВОЗ по борьбе против табака (РКБТ) поручила лабораторной сети контроля за табаком ВОЗ (TOBLABNET) в течение 5 лет разработать и утвердить 9 аналитических методов определения состава сигарет и выделяемых ими продуктов. Этот приоритетный список предполагает разработку методик определения только на часть из тех веществ, которые указаны в проекте формы отчета. Для таких веществ, как металлы (мышьяк, кадмий, хром, свинец, ртуть, никель, селен), а также окись азота и цианид водорода методы определения их содержания в табачном дыме не рассматривались в качестве приоритетных и сроки их разработки не известны. На сегодняшний день из приоритетного списка, определенного COP 3, на международном уровне принят только один метод, а именно стандарт ИСО 22634 «Сигареты. Определение бензо(а)пирена в дыме сигарет. Метод с использованием газового хроматографа/масс-спектрометра».

Согласно Договору о Евразийском экономическом союзе (Приложение №9. Протокол о техническом регулировании в рамках Евразийского Экономического Союза), международные стандарты применяются после принятия их в качестве межгосударственных или национальных (государственных) стандартов [8].

Табачный дым является продуктом непосредственного потребления табака и поэтому важно знать состав веществ, обуславливающих курительные свойства. Табачный дым представляет собой аэрозоль, - в 1 мл дыма содержится примерно 3 млрд полужидких частиц. Размеры этих частиц колеблются от 0,1 до 1 или несколько больше мкм. Эти частицы называют твердо-жидкой фазой или «смолой» дыма. В непрерывной газопаровой фазе, помимо CO₂ и CO, содержится ряд соединений в форме паров, легко конденсирующихся при пониженной температуре, например, летучие и полуметучие органические соединения, карбонильные соединения, фенолы и другие [5]. Были проведены исследования, посвященные определению температур при которых происходит образование отдельных групп углеводородов [10]. Было установлено, что в интервале температур 400-600°C образуются нормальные алканы и алкены, при температуре более 500°C – бензол и алкилбензолы, при температуре более 700°C – нафталин и его производные, а при температуре более 800°C – полициклические ароматические углеводороды.

В табачном дыме идентифицировано большое количество изопреноидов, включая табакоспецифичные. Характерный аромат табачных листьев формируется в процессе послеуборочной обработки и определяется в основном изопреноидами. Наиболее характерными для табака ациклическими изопреноидами являются соланезол, фитон и неофитадиен, а представителями циклических изопреноидов являются каратиноиды и цембраноиды. Соланезол, фитол и неофитадиен переходят из табака в главную струю дыма без изменений. Одним из продуктов пиролиза большинства изопреноидов является изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), который образуется в интервале температур в зоне горения от 300 до

520°C [6]. Содержание его в главной струе дыма сигарет без фильтра довольно высокое и составляет обычно 330-1100 мкг/сигарету [4].

В табачном дыме обнаружено более 75 моноциклических ароматических углеводородов, таких как бензол и толуол, которые образуются при пиролизе аминокислот, жирных кислот, углеводов и парафинов.

Летучие органические соединения - бензол и 1,3-бутадиен входят в список веществ ВОЗ. Бензол – простейший представитель ароматических углеводородов. Впервые был выделен в 1825 г. М. Фарадеем из жидкого конденсата светильного газа. Это подвижная бесцветная жидкость своеобразного запаха. Широко применяется в промышленности, является исходным сырьём для производства лекарств, различных пластмасс, синтетической резины, красителей.

Бензол представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным специфическим сладковатым запахом и является простейшим ароматическим углеводородом. Температура плавления 5,5 °С, температура кипения - 80,1 °С, плотность - 0,879 г/см³, молярная масса = 78,11 г/моль. Подобно ненасыщенным углеводородам бензол горит сильно коптящим пламенем. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Неограниченно растворим в углеводородах, эфирах, хуже – в метаноле, нерастворим в этиленгликоле, глицерине, с водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 69,25 °С (91 % бензола). Растворимость в воде 1,79 г/л (при 25 °С).

Формула, отражающая строение молекулы бензола, была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865)[3]:

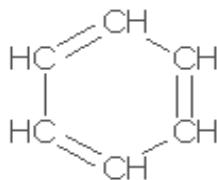


Рис.1. Структурная формула бензола

Для бензола характерны реакции замещения. Бензол реагирует с алкенами, хлоралканами, галогенами, азотной и серной кислотами. При непродолжительном вдыхании паров бензола не возникает немедленного отравления. В больших дозах бензол вызывает тошноту, головокружение, отравление. Первым признаком отравления бензолом нередко бывает эйфория. Пары бензола могут проникать через неповрежденную кожу. Жидкий бензол довольно сильно раздражает кожу. Если организм человека подвергается длительному воздействию бензола в малых количествах, последствия также могут быть очень серьезными. Бензол является сильным канцерогеном. Исследования показывают связь бензола с такими заболеваниями, как апластическая анемия, острый лейкоз и заболевания костного мозга.

Бензол оказывает на человека одурманивающее воздействие и может приводить к наркотической зависимости.

1,3-Бутадиен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — газ с характерным неприятным запахом, является ненасыщенным углеводородом, простейшим представителем сопряжённых диеновых углеводородов [1].

Температура плавления - $4,41^\circ\text{C}$, температура кипения $-108,9^\circ\text{C}$, плотность жидкости - $0,6211\text{ г/см}^3$ (20°C), молярная масса - $54,09\text{ г/моль}$.

Бутадиен малорастворим в воде, хорошо растворим в бензоле, диэтиловом эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, плохо растворим в метаноле и этаноле.

Молекулы 1,3-бутадиена могут находиться в s-цис- и s-транс-конформациях, причём последняя является преобладающей (93-97 %):

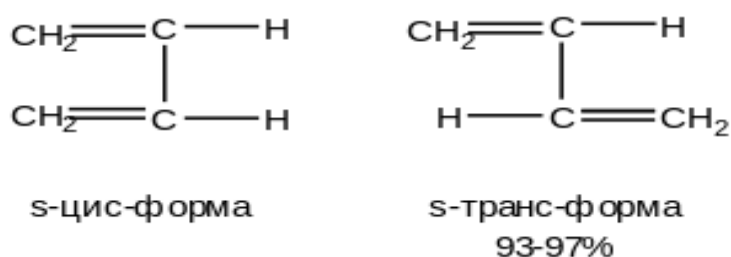


Рис. 2. Структурная формула 1,3-бутадиена

Бутадиен склонен к полимеризации, легко окисляется воздухом с образованием перекисных соединений, ускоряющих полимеризацию. В воздухе с концентрацией 1,6—10,8 % об. образует взрывоопасную смесь.

1,3-Бутадиен является типичным бутадиеновым углеводородом и обладает высокой реакционной способностью. Он легко вступает в реакции полимеризации, в т. ч. с другими непредельными соединениями (стиролом, эфирами и нитрилами акриловой и метакриловой кислот, изопреном, изобутиленом и др.). По двойной связи бутадиен присоединяет молекулы водорода, галогенов и галогеноводородов. При высоких концентрациях в воздухе оказывает токсическое действие, при малых — вызывает раздражение слизистых оболочек. Согласно действующим санитарным нормам, предельно допустимая концентрация (ПДК) паров бутадиена в воздухе рабочих помещений 100 мг/м^3 .

На сегодняшний день содержание бензола и 1,3- бутадиена в газовой фазе аэрозоля табачного дыма определяют методом CORESTA SRM 70 с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии.

Для контроля качества и безопасности табачных изделий по содержанию токсичных веществ в составе дыма — бензола и 1,3- бутадиена — необходима разработка российского, гармонизированного с международными, метода определения летучих органических соединений в дыме сигарет.

Литература

1. Мохначев И.Г. Химия и ферментация табака / И.Г. Мохначев, М.Г. Загоруйко. — М.: Легкая и пищ. пром-ть, 1983. — 248 с.
2. Layten Davis, Mark T. TOBACCO, production, chemistry and technology.- Nielsen, 1999.

3. TOBACCO ENCYCLOPEDIA, the standard reference work for the tobacco industry. - Voges, 2000.
4. www//[Torikai et al, 2004; Czegeny et al, 2009].
5. Фоки Абдалла. СИГАРЕТА: путь от лаборатории до упаковки, сенсорное тестирование вкусовых товаров и технология изготовления сигарет американской мешки. – М.: «Русский табак», 2005. – 294 с.
6. Шмук А.А. Химия табака и махорки / под. ред. А.П. Смирнова / А.А. Шмук. – Изд.2-е – М.: Пищепромиздат, 1948. – 580 с.
7. Машковцев М.Ф. Химия табака и махорки /М.Ф. Машковцев. - М., 1971. - 268 с.
8. Европейский доклад о ситуации в области борьбы против табака. - 2014-43 с.
9. Технический регламент на табачную продукцию ТР ТС 035/2014, 26.
10. Писклов В.П. Спектрометрический метода определения содержания смолы и никотина в дыме сигарет / В.П. Писклов, С.К. Кочеткова, И.М. Еремина, И.И. Галич // Табассо – ревью. -2010. - № 3.- С.20-21.
11. Писклов В.П. Сравнительный анализ химического состава табачного сырья / В.П. Писклов, С.К. Кочеткова, Н.А. Дурунча [и др.]// Изв. вузов. Пищевая технология. - 2012. - № 5-6. -С.20-24.
12. Пережогина Т.А. Список Хоффмана - <http://toblabexpert.blogspot.ru>.