

## 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 метал-

лов, 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-

структурировать 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 °С в течение 5 часов. Затем пробы обрабатывали концентрированной азотной кислотой, 30 %-ным раствором пероксида водорода и выпаривали до сухого остатка при температуре 120 °С. Пробы озоляли при температуре 450 °С в течение 30 минут. Обработку пробы концентрированной азотной кислотой и 30 %-ным раствором пероксида водорода, выпаривание и озонирование проводили неоднократно (обычно 3 раза) до получения однородной золы серого цвета. Зола растворяли в 10 мл 0,45 М раствора муравьиной кислоты, приготовленного на основе дважды дистиллированной воды (би-

дистиллят).

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 ( $\bar{x}$ ), дисперсию ( $V$ ), стандартное отклонение ( $S$ ), относительное стандартное отклонение ( $Sr$ ) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % ( $\pm\Delta x$ ) 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

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 амальгмированного 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.

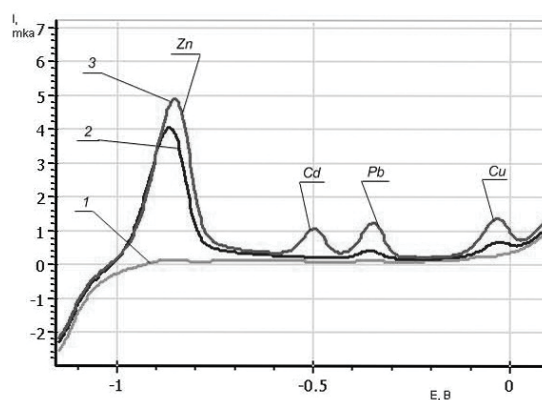


Рисунок 1 – Анодные вольтамперные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы фильтра сигарет № 1 KENT CLICK SWITCH REFRESH до курения, 3 – пробы фильтра с добавкой стандартного раствора. Температура 250 °С

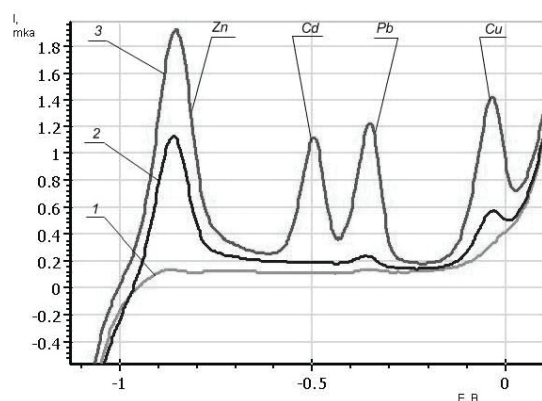


Рисунок 2 – Анодные вольтамперные кривые: 1 – фонового электролита, 2 – пробы фильтра сигарет № 1 KENT CLICK SWITCH REFRESH после курения, 3 – пробы фильтра с добавкой стандартного раствора. Температура 250 °С

де. 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.

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 ( $52 \pm 0,6$ ),

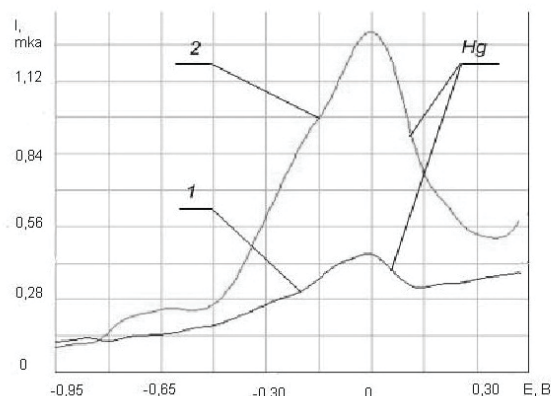


Рисунок 3 – Кривые разности вольтамперных кривых: 1 – пробы и фонового электролита; 2 – пробы с добавкой стандартного раствора и фонового электролита, зарегистрированные с на анализаторе марки АВА-3 при анализе фильтра сигареты №6 PALL MALL NANOKINGS BLUE на содержание ртути. Температура  $250$  °С

свинца ( $3,9 \pm 0,14$ ) и ртути ( $36,7 \pm 0,5$ ) содержится в материале фильтра образца сигареты № 2 (KENT SILVER), а меди ( $5,4 \pm 0,19$ ) – 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 ( $8,3 \pm 0,12$ ), меди ( $0,72 \pm 0,058$ ) и ртути ( $6,95 \pm 0,09$ ) 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	$28 \pm 0,4$	1,0	–	–	$1,9 \pm 0,07$	2,7	$2,4 \pm 0,11$	3,2	$23,3 \pm 0,3$	0,9
2. KENT SILVER	$52 \pm 0,6$	0,8	–	–	$3,9 \pm 0,14$	2,6	$3,9 \pm 0,14$	2,6	$36,7 \pm 0,5$	1,0
3. KENT HD (4)	$16 \pm 0,3$	1,3	–	–	$1,3 \pm 0,06$	3,3	$2,6 \pm 0,11$	3,0	$10,5 \pm 0,2$	1,5
4. CAMEL WHITE	$29 \pm 0,4$	1,0	–	–	$2,6 \pm 0,11$	3,0	$5,4 \pm 0,19$	2,5	$26,3 \pm 0,3$	0,8
5. LUCKY STRIKE	$20 \pm 0,3$	1,1	–	–	$3,6 \pm 0,14$	2,8	$3,6 \pm 0,14$	2,8	$11,7 \pm 0,2$	1,2
6. PALL MALL NANOKINGS BLUE	$17 \pm 0,3$	1,3	–	–	$2,3 \pm 0,10$	3,1	$2,7 \pm 0,11$	2,9	$11,6 \pm 0,2$	1,2

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 <sub>r</sub> , %	Cd	S <sub>r</sub> , %	Pb	S <sub>r</sub> , %	Cu	S <sub>r</sub> , %	Hg	S <sub>r</sub> , %
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 метал-

ла 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

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 си-

гарет.

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 А24D3/00 / 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, МПК 8 А24D3/00; 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

4. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия /Ф Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – Москва: Мир, 1980. – 278 с.  
voltammetry. – Moscow: Mir, 278 pages.
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.  
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. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания: МИ 2336-95. – Введ. 09.12.1997. – Екатеринбург, 1995. – 45 с.  
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.

*Статья поступила в редакцию 27.01.2014 г.*