

Зайцева Т.А.

**ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДЫМЕ СИГАРЕТ,
АЭРОЗОЛЕ ЭСНТ И ЭСДН, ЖИДКОСТЯХ ДЛЯ ЭСДН**

Зайцева Татьяна Александровна, научный сотрудник лаборатории химии и контроля качества, аспирант

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт табака, махорки и табачных изделий», Краснодар, Россия

E-mail: nikotana80@mail.ru

Проблема улучшения качества и снижения токсичности табачной продукции является актуальной и напрямую связана со здоровьем. В 2008 г. Российская Федерация присоединилась к РКБТ ВОЗ (Рамочная конвенция Всемирной Организации Здравоохранения по борьбе против табака) и с тех пор проводит политику применения и внедрения рекомендаций ВОЗ в систему регулирования табачных изделий. В соответствии с действующим «Техническим регламентом на табачную продукцию» Таможенного союза (ТР ТС 035/2014) ежегодно производители обязаны представлять в уполномоченный орган государства-члена в сфере здравоохранения отчет, содержащий сведения о составе реализованных в течение отчетного календарного года табачных изделий и выделяемых ими веществах, по форме, утверждаемой Евразийской экономической комиссией (ст.6 ТР ТС 035/2014). В форме отчета, которая сейчас проходит процедуру рассмотрения и утверждения, предусмотрено наличие сведений о содержании различных токсичных веществ.

Для оценки и мониторинга содержания вредных токсичных веществ в табачном дыме сигарет, аэрозоле ЭСНТ (электронных систем нагревания табака) и ЭСДН (электронных систем доставки никотина) Всемирная организация здравоохранения определила список девяти приоритетных токсичных компонентов (бенз[а]пирен, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, нитрозонорникотин (NNN), 4-(N-метил-N-нитрозамино-)-1-(3-пиридил-)-1-бутанон (NNK), бензол, 1,3-бутадиен, монооксид углерода).

В статье рассмотрены вопросы химического состава аэрозоля табачного дыма и процессов образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в дыме сигарет. Приведена химическая, токсикологическая характеристика и обзор методов его определения. Обоснована необходимость разработки национального стандарта на метод определения бенз[а]пирена для контроля качества и безопасности сигарет, аэрозоля ЭСДН, ЭСНТ, находящихся в обороте на рынке России.

Ключевые слова: ПАУ, бенз[а]пирен, методика по определению бенз[а]пирена, аэрозоль, ЭСНТ, жидкости для ЭСДН, сигареты, табачный дым, никотинсодержащая продукция.

Для цитирования: Зайцева Т.А. Обзор методов определения полициклических ароматических углеводородов в дыме сигарет, аэрозоле ЭСНТ И ЭСДН, жидкостях для

Zaitseva T.A.

**OVERVIEW OF METHODS FOR DETERMINING POLYCYCLIC
AROMATIC HYDROCARBONS IN CIGARETTE SMOKE,
ETHS AND ENDS AEROSOLE, LIQUIDS FOR ENDS**

Zaitseva Tatyana Alexandrovna, a senior researcher of the Laboratory of Chemistry and Quality Control, a post graduate student

Federal State Budgetary Scientific Institution «All-Russian Scientific Research Institute of Tobacco, makhorka and tobacco products», Krasnodar, Russia

E-mail: nikotana80@mail.ru

The problem of improving the quality and reducing the toxicity of tobacco products is relevant and directly related to health. In 2008 the Russian Federation joined the WHO FCTC (Framework Convention of the World Health Organization on Tobacco Control) and since then has been pursuing a policy of applying and introducing WHO recommendations into the tobacco product regulatory system. In accordance with the current «Technical Regulations on Tobacco Products» of the Customs Union (TP TC 035/2014 TR), manufacturers are obliged to submit a report containing information on the composition of tobacco products sold during the reporting calendar year and on the substances they evolve in the form approved by the Eurasian Economic Commission (Article 6 of the TR CU 035/2014) annually to the authorized body of the Member State in the field of health. The information on the content of various toxic substances is provided in the report blank, which is now undergoing the procedure of consideration and approval.

To assess and monitor the content of harmful toxic substances in cigarette smoke, in ETHS (electronic tobacco heating systems) and ENDS (electronic nicotine delivery systems) aerosols, the World Health Organization has determined the list of nine priority toxic components (benz[a]pyrene, formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, nitrosonornicotine (NNN), 4-(N-methyl-N-nitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK), benzene, 1,3-butadiene, carbon monoxide).

The article deals with the chemical composition of tobacco smoke aerosol and the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cigarette smoke. The chemical toxicological characteristics and review of methods for its determination are given. The necessity of developing a national standard for the determination of benz[a]pyrene to control the quality and safety of cigarettes, ENDS aerosol, ETHS, which are circulated on the Russian market, is substantiated.

Key words: PAH, benz[a]pyrene, benz[a]pyrene determination method, aerosol, ETHS, ESDN liquid, cigarettes, tobacco smoke, nicotine-containing products.

For citation: Zaitseva T.A. Overview of methods for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette smoke, ETHS and ENDS aerosol, liquids for ENDS // *Novye tehnologii* (Majkop). 2019. Iss. 2 (48). P. 57-65. DOI: 10.24411/2072-0920-2019-10206.

Рамочная конвенция по борьбе с табаком (РКБТ) ВОЗ, к которой Россия присоединилась в 2008 г., предусматривает, в том числе и раскрытие состава табачных изделий. Каждая сторона конвенции принимает и осуществляет эффективные меры по

информированию общественности о токсических составляющих табачных изделий и продуктах, которые они могут выделять [1].

Аэрозоль табачного дыма представляет собой чрезвычайно сложную многокомпонентную смесь, состоящую из газовой фазы и твердо-жидкой фазы [2]. Состав аэрозоля очень разнообразный, содержащий в себе более 6500 соединений, более 100 из которых являются токсичными и канцерогенными [3].

Для оценки и мониторинга содержания вредных токсичных веществ в табачном дыме сигарет, аэрозоле ЭСНТ (электронных систем нагревания табака) и ЭСДН (электронных систем доставки никотина) Всемирная организация здравоохранения определила список девяти приоритетных токсичных компонентов (бенз[а]пирен, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, нитрозонорникотин (NNN), 4-(N-метил-N-нитрозамино-)-1-(3-пиридил)-1-бутанон (NNK), бензол, 1,3-бутадиен, монооксид углерод).

По мнению Международного Агентства по изучению рака (International Agency for Research on Cancer), среди тысяч химических веществ, содержащихся в аэрозоле сигаретного дыма, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой класс соединений, состоящий из двух и более соединенных бензоидных колец, известных своими канцерогенными и мутагенными свойствами.

ПАУ, в частности бенз[а]пирен, могут при определенных условиях содержаться в аэрозоле ЭСДН и ЭСНТ. Их образование может быть связано с температурой нагрева жидкости для ЭСДН и табачного наполнителя в составе ЭСНТ.

Цель данного исследования заключается в описании и характеристики ПАУ, проведении обзора методик определения бенз[а]пирена в различных объектах анализа для разработки российских методов определения бенз[а]пирена в дыме сигарет, аэрозолях ЭСДН, ЭСНТ и в жидкостях для ЭСДН.

Регулирование инновационных продуктов – ЭСНТ, ЭСДН в России и в мире находится в статусе формирования, единый подход отсутствует. Регулирование данной продукции и предъявление требований к продукции невозможно без единых методик определения токсичных веществ в составе аэрозоля. В связи отсутствием единой методики определения бенз[а]пирена в аэрозоле ЭСДН и ЭСНТ, дыме сигарет, является актуальным проведение обзора различных существующих методик определения этих веществ для разработки унифицированного метода определения и внесения его в Росреестр.

Еще с начала прошлого века во всем мире исследователи целенаправленно искали подтверждения наличия ПАУ в табачном дыме [4]. В 1954 году среди менее чем 100 компонентов табачного дыма были идентифицированы несколько ПАУ: азулен, фенантрен, антрацен и бенз[а]пирен. С 1954 г. по 1960 г. количество публикаций, посвященных изучению ПАУ в табачном дыме, резко возросло. К концу 1963 года было обнаружено содержание более 90 ПАУ в аэрозоле табачного дыма.

Исследования последних лет выявили в табачном дыме как минимум 539 ПАУ [5-8].

ПАУ образуются при пиролизе и в ходе пиросинтетических реакций из терпенов, фитостеролов, парафинов, углеводов, аминокислот, целлюлозы и других компонентов табака. Были проведены специальные исследования по определению температур, при которых происходит образование отдельных групп углеводов. В результате

исследований 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.

Бенз[а]пирен образуется при воздействии высокой температуры на некоторые органические вещества. Из всего ряда канцерогенных полиароматических углеводородов бенз[а]пирен является наиболее распространенным в окружающей среде.

Бенз[а]пирен отнесен к веществам 1 класса опасности (чрезвычайно опасное), является канцерогеном (способен вызывать у человека образование злокачественных и доброкачественных опухолей).

В последние годы, во многом благодаря реализации мер Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) по борьбе против табака [8], на мировом рынке, в т.ч. в странах Евразийского экономического союза, широкое распространение получили потребительские продукты, которые предлагают альтернативные способы и формы, имитирующие и замещающие потребление традиционных табачных изделий, в виде электронных систем доставки никотина и электрических систем нагревания табака.

Такие изделия могут быть отнесены к категории никотиносодержащей продукции, предназначенной для потребления путем вдыхания аэрозоля или пара, образующегося в результате нагревания табака или жидкости, содержащей никотин. Канцерогенные вещества, присутствующие в табачном дыме, могут быть найдены при определенных условиях и в аэрозоле никотиносодержащей продукции.

Следует отметить отсутствие единых утвержденных стандартных методик определения компонентов, в частности, бенз[а]пирена, в аэрозоле ЭСНТ и ЭСДН, а также жидкостей для ЭСДН.

Существует несколько зарубежных методик производителей и научных центров по определению бенз[а]пирена в дыме сигарет, аэрозоле ЭСНТ, ЭСДН и жидкости для ЭСДН.

Компания Philip Morris Products S.A. разработала методику определения ПАУ в аэрозоле ЭСНТ:

- метод применим для анализа аэрозоля никотиносодержащей продукции, получаемого при различных режимах прокуривания;
- принцип метода заключается в сборе твердо-жидкой фазы аэрозоля на кембриджский фильтр и экстрагировании растворителем с дейтированным стандартом. После проведения двух стадий очистки экстракта с SPE картриджами, определяют количественное содержание ПАУ на ГХ-МС с детектором ионизации в режиме SIM.

Компания British American Tobacco Group Research & Development разработала «Метод определения бенз[а]пирена в табачном дыме»:

- метод применим для количественного определения бенз[а]пирена с помощью ГХ/МС;
- сущность метода заключается в сборе влажного конденсата на кембриджский фильтр Ø92мм и экстракции циклогексаном. Экстракт очищают с помощью SPE картриджа для твердо-жидкой экстракции, элюируют циклогексаном и концентрируют. Определяют методом ГХ/МС с детектором ионизации в режиме SIM;
- рабочий диапазон определения 0,42÷1,25нг/сиг.

Центр сотрудничества научных исследований по табаку и табачным изделиям Cooperation Centre for Scientific Research Relativeto Tobacco (CORESTA) разработал «Метод определения бенз[а]пирена в табачном дыме с помощью ГХ / МС» CORESTA CRM 58:

- метод применим для определения бенз[а]пирена в твердо-жидкой фазе дыма;
- сущность метода заключается в сборе влажного конденсата на кембриджский фильтр с последующей экстракцией раствором метанола с дейтированным стандартом, последующей очисткой раствором циклогексана с помощью SPE картриджа и концентрацией. Определяют методом ГХ/МС с детектором ионизации в режиме SIM.

Исследовательскими лабораториями используется метод Health Canada «Определение бенз[а]пирена в главной струе табачного дыма»:

- этот метод применим для определения бенз[а]пирена в твердо-жидкой фазе дыма с помощью ВЭЖХ с флуоресцентным детектором;
- сущность метода заключается в сборе на кембриджский фильтр влажного конденсата, экстракции раствором метанола с дейтированным стандартом, последующей очистки раствором циклогексана с помощью SPE картриджа и концентрации с последующим определением с помощью ВЭЖХ с флуоресцентным детектором.

Лаборатория LabStat разработала методику «Определение бенз[а]пирена в главной струе табачного дыма T-103» и «Определение ПАУ в аэрозоле жидкости для СДН и ЭСНТ». Свободного доступа к методике нет.

Исследовательский центр из Китая Quality Safety and FCTC Research Team, China National Tobacco Quality Supervision and Test Center, Zhengzhou создал методику «Определение 16 ПАУ в жидкости СДН с помощью ВЭЖХ-МС/МС»:

- рабочий диапазон определения 0.40÷1.33нг/г;
- в методике используют жидкостной хроматограф Agilent в сочетании с масс-спектрометром API 5500 triplequadrupole, оснащенный источником TurboIonSpray™ от Applied Biosystems;
- сбор и подготовка пробы заключается в следующем: в 15 мл пробирку добавляют 2 мл раствора жидкости для ЭСДН (система доставки никотина), 60 мкл растворов внутренних стандартов, 5 мл воды, 6 мл н-гексана. Раствор перемешивают в течение 5 минут и центрифугируют в течение 3 мин при 3000 об/мин. Верхнюю органическую фазу отбирают в чистую пробирку, добавляют 6 мл н-гексана к водной фазе для повторения первой процедуры. Органическую фазу объединяют и удаляют растворитель в токе азота. Упаренный экстракт растворяют в 2 мл ацетонитрила и анализируют.

Обобщив международную практику определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), международная организация по стандартизации ISO разработала стандарт ISO 22634-1:2017 на метод, состоящий из двух частей.

Первая часть – «Определение содержания бенз[а]пирена в главной струе табачного дыма с использованием ГХ/ МС. Часть 1: метод с использованием метанола в качестве растворителя для извлечения»:

- метод применим для анализа табачного дыма;
- метод заключается в экстракции собранной твердо-жидкой фазы аэрозоля метанолом, разбавлении метанольного экстракта водой, очистке раствора с помощью SPE картриджа с последующим элюированием циклогексаном и определением ГХ/МС.

Вторая часть – «Определение содержания бенз[а]пирена в главной струе табачного дыма с использованием ГХ /МС. Часть 2: метод с использованием циклогексана в качестве растворителя для извлечения»:

- метод применим для анализа табачного дыма;
- сущность метода заключается в отборе проб, кондиционировании и прокурировании сигарет с последующей экстракцией конденсата собранного на кембриджском фильтре циклогексаном, очистке с SPE картриджем и определении методом ГХ/МС;
- рабочий диапазон определения 1,0÷12,0 нг/сиг.

По проведенному обзору литературы получены следующие выводы:

1. Большинство методик определения ПАУ предназначены для определения ПАУ в табачном дыме. Только в Китае разработан метод определения ПАУ в жидкостях для ЭСДН, а компания Philip Morris Products S.A. разработала метод определения ПАУ в аэрозоле ЭСНТ.

2. Диапазон содержания ПАУ в жидкостях и аэрозоле ЭСНТ и ЭСДН почти в сто раз ниже, чем в дыме сигарет, поэтому особое внимание при разработке методики необходимо уделить уровню чувствительности методик для установления приемлемого уровня нижнего предела определения.

3. В России отсутствуют методы определения бенз[а]пирена, как в табачном дыме, так и в аэрозоле новых видов изделий ЭСДН, ЭСНТ. Таким образом, необходима разработка национальных методик и стандартов определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в дыме сигарет, аэрозоле ЭСНТ, ЭСДН и жидкостей для ЭСДН.

4. Методы определения бенз[а]пирена позволят объективно оценить качество и безопасность сигарет, ЭСНТ, ЭСДН, жидкостей для ЭСДН. Наличие отечественных методик определения ПАУ может явиться основой для принятия регулятивных мер на всей территории Евразийского экономического союза и станет фундаментальной базой для проведения дальнейших научных исследований.

Литература:

1. WHO Framework Convention on Tobacco Control: guidelines for implementation // World Health Organization. 2013.

2. Методы определения бенз[а]пирена в твердожидкой фазе табачного дыма / Зайцева Т.А. [и др.] // Актуальные вопросы развития устойчивых, потребитель - ориентированных технологий пищевой и перерабатывающей промышленности АПК: материалы XX Международной научно-практической конференции, посвященной памяти В.Н. Горбатова (7-8 дек. 2017 г.). Москва, 2017. С. 123-125.

3. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4540633/>

4. The role of tobacco smoking in the production of cancer / Cooper E.A., Lamb F.W.M., Sanders E., Hirst E.L. London, 1932. P. 293-300.

5. Rodgman A., Perfetti T.A. The composition of cigarette smoke: a chronology of the studies of four polycyclic aromatic hydrocarbons // Beitr. Tabakforsch. Int. 2006.V. 22, №3. P. 208-254.

6. Зайцева Т.А., Медведева С.Н., Пережогина Т.А. Исследование электронных систем доставки никотина [Electronic resource] // General question of world science: materials

of the V International Scientific Conference (31.07. 2018). Brussels, 2018. №5. P. 5-8. URL: Doi 10.18411/gq-31-03-2018-03)

7. Зайцева Т.А. Полициклические ароматические углеводороды табачного дыма [Электронный ресурс] // Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной сельскохозяйственной и пищевой продукции: сборник материалов II Международной научно-практической конференции (05-26 июня 2017 г., г. Краснодар). С. 504-508. URL: http://vniitti.ru/conf/conf2017/sbornik_conf2017.pdf

8. Зайцева Т.А., Медведева С.Н., Покровская Т.И. Полициклические ароматические углеводороды в аэрозоле никотинсодержащей продукции [Электронный ресурс] // Научное обеспечение инновационных технологий производства и хранения сельскохозяйственной и пищевой продукции: сборник материалов I Международной научно-практической конференции молодых ученых и аспирантов (09-23 апр. 2018 г., г. Краснодар). С. 254-258. URL: http://vniitti.ru/conf/conf2018/sbornik_conf_2018.pdf

Literature:

1. WHO Framework Convention on Tobacco Control: guidelines for implementation // World Health Organization. 2013

2. Methods for benzo [a] pylene determination in a solid-liquid phase of tobacco smoke / Zaitseva T.A. [et al.] // Actual issues of sustainable development, consumer-oriented technologies of food and processing industry of the Agroindustrial complex: materials of the XX International Scientific and Practical Conference dedicated to the memory of V.N. Gorbатов (December 7-8, 2017). Moscow, 2017. P. 123-125.

3. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4540633/>

4. The role of tobacco smoking in the production of cancer / Cooper E.A., Lamb F.W.M., Sanders E., Hirst E.L. London, 1932. P. 293-300. E.A., Lamb, F.W.M., Sanders, E., Hirst, E.L. London, 1932. R. 293-300.

5. Rodgman A., Perfetti T.A. Chronology of the studies of four polycyclic aromatic hydrocarbons // Beitr. Tabakforsch. Int. 2006.V. 22, No. 3. P. 208-254.

6. Zaitseva T.A., Medvedeva S.N., Perezhogina T.A. Study of electronic nicotine delivery systems [Electronic resource] // General question of world science: materials of the V International Scientific Conference (31.07. 2018). Brussels, 2018. №5. P. 5-8. URL: Doi 10.18411/gq-31-03-2018-03).

7. Zaitseva T.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons of tobacco smoke [Electronic resource] // Innovative research and development for scientific support of the production and storage of environmentally friendly agricultural and food products: a collection of materials of the II International Scientific and Practical Conference (June 05-26, 2017, Krasnodar). Pp. 504-508. URL: http://vniitti.ru/conf/conf2017/sbornik_conf2017.pdf

8. Zaitseva T.A., Medvedeva S.N., Pokrovskaya, T.I. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an aerosol of nicotine-containing products [Electronic resource] // Scientific support of innovative technologies for the production and storage of agricultural and food products: a collection of materials of the I International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Postgraduates (09-23 April, 2018. Krasnodar). P. 254-258. URL: http://vniitti.ru/conf/conf2018/sbornik_conf_2018.pdf