

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДОЛОГИЙ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH ДЫМА

Жабенцова О.А., канд. техн. наук, Филимонова Т.В.

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

Аннотация. В обзорной статье рассмотрены методологические подходы в исследованиях определения pH дыма табака, сигарет, сигар и трубок. За последние восемьдесят пять лет методологии определения pH главной струи дыма значительно варьировались

Ключевые слова: главная струя дыма, конденсат дыма, водородный показатель pH, сигареты, методы, методология.

Показатель концентрации ионов водорода pH - мера активности этих ионов в растворах.

Концентрация водородных ионов оказывает влияние на основные физико-химические свойства веществ и растворов: растворимость, фильтрацию, диализ, поверхностное натяжение, вязкость, устойчивость, осмотическое давление, набухание и т.д. Поэтому, определение концентрации водородных ионов применяется во всех областях химии, биологии, физиологии, бактериологии, медицины, сельского хозяйства и техники.

Развитие использования измерений pH в современной промышленности оказалось возможным благодаря открытию водородной функции стеклянных мембран. Это привело к созданию практически удобных стеклянных электродов, pH-метров и контрольных приборов, которые позволяют автоматически регулировать pH процессы, протекающие в растворах [1].

Впервые влияние концентрации ионов на биохимические реакции описано датским химиком S.P. Sorensen в 1909 г. в двух работах, опубликованных одновременно в Германии и во Франции [2]. Он ввёл понятие о показателе ионов водорода, установил стандартные методы определения их концентрации – электрометрические и калориметрические, с описанием соответствующих буферных смесей и индикаторов, а также детально изучил приложение pH-метрии к изучению энзимов [1]. Позже, в 1924 г. определение pH изменено S.P. Sorensen и K. Lieberstrom-Lang [2].

Техника инструментального определения pH опередила медленный прогресс в области теоретического понимания и интерпретации численных величин, экспериментальное получение которых легко и вполне воспроизводимо с высокой точностью обеспечивают pH-метры [1].

За последние восемьдесят пять лет методологии определения pH главной струи дыма от сигареты, сигары или трубки значительно варьировались. Столь же разнообразной была интерпретация полученных значений pH дыма и их взаимосвязи с реакцией курильщика на втягивание или вдыхание главной струи дыма. Так, начиная с 1950 года, разрабатываются методы определения pH глав-

ной струи дыма по большей части в сигаретах, а также табаках, сигарах, трубках [3].

Ранние исследования относятся к 1931 году, когда А. Wenusch измерял рН водного экстракта восточного табака, конденсат дыма собирал на вату [4].

В этом же году, А.А. Шмук и М.Л. Колесник сообщили о значениях рН дыма в диапазоне от 5,6 до 8,5 для различных видов табака. Измельченный табак 2-3 г помещали в обычные стеклянные трубки и заложенные с одного конца небольшим кусочком стеклянной ваты или асбеста. Трубка соединялась с промывалками для поглощения дыма (несколько штук), наполненных соответствующими растворами, чаще всего и обычно - слабым раствором титрованной серной кислоты. При сжигании табака в стеклянных трубках, при постоянном потоке воздуха табак загорался и тлел постепенно и равномерно и весь дым собирался в поглотители [5].

Последующие определения рН дыма включали разнообразные методологии.

Несколько исследователей сообщали об определении путем измерения рН растворов табачного дыма с помощью рН индикаторной бумагой [3, 6, 7].

В попытке подтвердить заявления F. Lickint [8] о том, что существуют взаимосвязи между рН главных струй дыма от сигарет, сигар, трубок, их аэрогенностью и заболеваемостью раком дыхательных путей, А. Kukowka и В. Raschow [9] определяли рН главной струи дыма из заданного веса (6,5 г) табака путем периодически производимых затяжек ртом табачных изделий (сигарет, сигар, трубки), протягивания главной струи дыма через дистиллированную воду (100 мл), встряхивания системы для захвата дыма над поверхностью воды и определения рН полученного «коллоидного раствора» с помощью рН метра, а также с помощью двух типов рН индикаторной бумаги. Для сигарет диапазон рН был от 4,5 до 5,3; для сигар от 5,8 до 6,9; для трубок от 5,7 до 6,6 [3].

В исследовании, представленном в 1963 году и опубликованном в 1964 г., А.А. Artho и К. Grob [10] описали некоторые из ранних экспериментов, в которых была предпринята попытка определить поглощение никотина главной струи дыма сигареты путем имитации условий во рту курильщика.

Поглотительная среда была небольшого количества (0,6 мл) высоко буферизированной суррогатной слюны (рН 6,5), количество которого и значение рН приблизили к слюне во рту курильщика.

Недостатком этого исследования являлось, что поглощение никотина из главной струи дыма суррогатной слюны определялось не на основе одной затяжки, а на основе одной сигареты, т.е. 0,6 мл суррогатной слюны была подвергнута воздействию главной струи дыма от всех затяжек сигареты [3].

В дальнейшем А.А. Artho и К. Grob [11] исследовали влияние различных переменных на рН дыма сигареты. К ним относятся: буферные растворы (рН 4,6 и рН 7,2), смачивающие агенты, время контакта между Кембриджской подушкой и растворителем, количество выкуриваемых сигарет, длина окурка, материал фильтра.

На основе полученных результатов, создана окончательная аналитическая методика, которая включала курение четырех сигарет за одно определение. Ос-

новые курительные параметры: объем затяжки 35 мл, длительность затяжки 2 секунды, одна затяжка в минуту, температура 20 ° С, относительная влажность 60%. Улавливали главную струю дыма на Кембриджскую фильтровальную подушечку (никаких холостых затяжек через подушку до анализа не проводилось) сразу же после курения последней сигареты, подушечку помещали в колбу с 40 мл воды и трижды – сразу, через 10 минут и 20 минут. Затем фильтровальную подушечку удаляли, рН определяли электрометрическим методом. Авторы отметили, что во время стандартного использования этого метода при многократных определениях в течение длительного периода времени, можно наблюдать стандартное отклонение, как правило, меньше, чем 0,3 рН единицы [3].

Определение рН дыма последовательных одиночных затяжек главной струи дыма попадающих на поглощаемую водную пленку, покрывающую рН электрод описали А.Ж. Sensabaugh и Р.Н. Cundiff [12]. Несмотря на сложность их аналитической методологии, они отметили, что результаты будут зависеть от условий, в которых производятся измерения.

Даже в этом раннем исследовании было признано значение разрежения главной струи дыма сигарет и его влияние на значение рН дыма, а также необходимость поглощения главной струи дыма сигарет в среде, имитирующие жидкости дыхательных путей, которые будут подвергаться воздействию дыма.

Об эффекте разбавления и использовании суррогатной слюны (буферизированного раствора вместо дистиллированной воды) А.Ж. Sensabaugh и Р.Н. Cundiff писали: «что если большая часть буферного раствора удаляется от электрода, это значительно будет влиять как на форму кривой рН, а также на воспроизводимость. Небольшой кусок замшевой кожи, смоченной в буферном растворе, использовали с хорошими результатами для покрытия равномерной пленки на электроде».

В течение нескольких лет эта процедура или с незначительным её изменением использовали в различных исследованиях, где знание о рН главной струи дыма сигареты было значимым.

В период с 1976 по 1980 гг. проводились исследования конденсата главной струи дыма сигарет.

А.Р. Patel [13] для определения рН конденсатов сигаретного дыма использовал следующий метод: образец конденсата сигаретного дыма (1,0 г) суспендировали в 100 мл воды без СО₂, тщательно встряхивали и рН измеряли непосредственно с помощью рН метра. Значение рН паровой фазы главной струи дыма во внимание не принимались [3].

В этот же период, М.Р. Guerin и его коллеги из Оксфордской национальной лаборатории [14, 15] так же проводили исследования с меньшим количеством конденсата главной струи дыма сигарет. Использовали следующую процедуру: 200 мг образца конденсата сигаретного дыма помещали в химический стакан и стакан переносили в атмосферу азота. Паровая фаза главной струи дыма игнорировалась по отношению к рН. Известный объем воды без СО₂ был добавлен в 1% суспензию конденсата сигаретного дыма и сразу измерен рН [3].

Ж.Л. Harris и Л.Е. Hayes [16] описали определение рН для всех главных струй дыма: объединенные первые затяжки от 20 сигарет из одной упаковки,

объединенные вторые затяжки от тех же 20 сигарет, объединенные третьи затяжки от 20 сигарет и т.д. Дистиллированная вода (50 мл) с рН 6,0 использовалась для извлечения каждого набора затяжек во время курения. Затем экстракт дыма разбавляли водой (50 мл, рН 6,0) и рН дыма определяли при 25°C. Поскольку рН дыма изменяется со временем, фиксирование рН показаний производили в течение трех минут после готовности образца [3].

Н. Klus и др. [17] описали метод для определения рН всей главной струи дыма, которая была направлена непосредственно на поверхность рН электрода.

В своем собственном, так называемом методе, измерения «рН дыма» всей главной струи дыма сигареты, A.J. Kruszynski [18] отделил фазу твердых частиц от паровой фазы. Фаза твердых частиц, собранная на Кембриджском типе фильтре, экстрагировали с водой и определяли рН водной вытяжки. Паровая фаза, пропускаясь через фильтр собралась в воде и определялся рН водной вытяжки. Эти два значения рН значительно отличались. Но никаких объяснений не было дано [3].

J.Z. Dong и др. [19] описали новый и простой метод для определения рН главной струи дыма от 10 выкуранных сигарет при «измененных» стандартных условиях. Главная струя дыма была собрана в водной суспензии в 300 мл водного раствора (1% вес/объем). Исследователи утверждали, что влияние экстремального разбавления на значение рН дыма демонстрируют буферные свойства водных растворов дыма. Также утверждали, что их процедуры учитывают вклад паровой фазы и фазы твердых частиц на рН главной струи дыма [3].

Из обзора аналитических процедур, перечисленных выше, видно, что большинство полученных значений рН дыма не имеют никакого отношения к классическому определению рН, представленного S.P. Sorensen (1), или S.P.Sorensen и K. Linderstrom- Lang или к рН главной струи дыма затяжки на данный момент контакта с покрывающей тканью ротовой полости и нижних дыхательных путей курильщика.

До тех пор, пока рН главной струи дыма не будет определяться на основе одной затяжки в системе моделирования, в ротовой полости или легких курильщика, характер конкретных компонентов дыма во время контакта и их реакционная способность с тканью дыхательных путей останутся весьма спорными.

Для того, чтобы быть достоверным значением, рН главной струи дыма сигареты должен быть определен в условиях, имитирующих или приближенных к тем, с которыми сталкивается во время курения сигареты курильщик.

Литература

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс, Изд. 2-е испр.- Л.: Химия, 1972.- 402 с.
2. Sorensen S.P.L. Enzymstudien. II. Uber die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen // Biochem. (1909) - Z.21.- P. 131-200.

3. Rodgman A. Smoke pH: A review // Beiträge zur Tabakforschung International.- 2000.- Vol. 19. №3. – P. 117-139.
4. Wenusch A. On the strength of tobacco products // Fachliche Mitt. Osterr. Tabakregie. -1931.-№3. – P. 1-10.
5. Шмук А.А., Колесник М.Л. Реакция табачного дыма и связь ее с качеством табака с суммой его // Тр.ГИТ.–Краснодар,1931.–Вып.81.- С.45-52.
6. Pyriki C., Homann W.F. Gruppenzugehörigkeit von fermentierten Tabaken und das Verhalten derselben bei der Wasserdampfbehandlung //Ber. Inst. Tabakforsch. – Dresden, 1955.- Vol. 2. – P.151-173.
7. Pyriki, C. Relations entre la composition chimique du tabac et les caractères de la fumée // Proceedings of the 2nd International Scientific Tobacco Congress. – 1966. – P. 460-495.
8. Lickint F. Ätiologie und Prophylaxe des Lungenkrebses.- Krebsarzt, Wien. – 1953. – Vol. 8 – P. 281-286.
9. Kukowka A., Rackow B. The acidifying and colloidal behavior of emulsified tobacco smokes of different origins // Deut. Gesundheit.- 1959. – Vol. 14. –P. 1944-1951.
10. Artho A.J., Grob K. Distribution of nicotine between the vapour and particulate phases of cigarette smoke // 17th Tobacco Chemists' Research Conference. – 1963. -Vol. 17, paper №10. - P. 10.
11. Artho A.J., Grob K. Investigations into the determination of the pH value of cigarette smoke // Tabak J. Internat. – 1971- №1. – P. 131-33.
12. Sensabaugh A.J. Jr., Cundiff R.H. A new technique for determining the pH of whole tobacco smoke // 20th Tobacco Chemists' Research Conference – 1966. -Vol. 20, paper. - № 25. - P. 31-32.
13. Patel A.R.: Preparation and monitoring of cigarette smoke condensate samples; in: Report №. 1. Toward less hazardous cigarettes. The first set of experimental cigarettes, DHEW Publ. - 1976.– P. 49-58.
14. Guerin M.R. Chemical characterization of experimental cigarettes and cigarette smoke condensates; in: Report No. 1. Toward less hazardous cigarettes. The first set of experimental cigarettes // DHEW Publ. -1976.-№. (NIH) 76-905.- P. 59-84.
15. Guerin M.R., Quincy R.B., Kubota H. Chemical characterization of experimental cigarettes and cigarette smoke condensates; in: Report №. 2. Toward less hazardous cigarettes. The second set of experimental cigarettes // DHEW Publ. №. (NIH) 76-1111, 1976.- P. 33-55.
16. Harris J.L., Hayes L.E. A method for measuring the pH value of whole smoke // 30th Tobacco Chemists' Research Conference. – 1976. –Vol. 30. - Paper №. 43. - P. 30.
17. Klus, H., Begutter H., Ultsch I. Der Einfluss des Filterventilationsgrades auf einige ausgewählte Rauchparameter // CORESTA Smoke Study Meeting- Portugal, Albufeira. - 1981.
18. Kruszynski, A.J. The measurement of whole smoke pH of tobacco smoke // CORESTA Symposium, 1982: Inf. Bull., Spec. Edition. – 1982. - Paper №06. – P. 16-17.

19. Dong J.Z., Glass J.N., Thompson B.T. et. al. A simple technique for determining the pH of whole cigarette smoke // 52nd Tobacco Science Research Conference. –1998. - Vol. 52. - Paper №. 07. - P. 33-48.