

JAN CZOGAŁA, WŁADYSŁAW WARDAS

NARAŻENIE PALACZY NA FENOLE W DYMIE PAPIEROSOWYM W ZALEŻNOŚCI OD WARUNKÓW PALENIA

EXPOSURE OF SMOKERS TO PHENOLS IN THE CIGARETTE SMOKE DEPENDING ON THE CONDITIONS OF SMOKING

Z Katedry i Zakładu Chemii Ogólnej i Analitycznej Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach
Kierownik: prof. nadzw. dr hab. *W. Wardas*

Badając zawartość fenoli lotnych z parą wodną w głównym strumieniu dymu papierosowego (Ekstra Mocne z filtrem) stwierdzono, że palenie papierosów może być głównym – poza środowiskiem pracy – źródłem narażenia na fenole.

Wśród substancji toksycznych znajdujących się w dymie papierosowym, obok nikotyny, tlenku węgla i substancji rakotwórczych, wymienia się grupę substancji drażniących, do której zaliczane są między innymi fenole [7].

Fenole powstają głównie w procesie pirolizy z bardziej polarnych składników liści tytoniowych i w pewnej części, ich prekursorami są również zawarte w tytoniu węglowodory. Dostarczają one prawdopodobnie około 25% tych związków [2]. Zawartość fenoli w dymie tytoniowym podawana przez różnych autorów jest dość zróżnicowana. *Shmith* i *King* [8] łączną zawartość fenolu i krezoli w dymie z papierosów z filtrem ocenili na 225–324 μg oraz z papierosów bez filtra na 150–205 μg na 1 papieros. Zawartość fenolu podawana przez różnych autorów mieściła się w granicach 50–185 [1, 3, 4, 9], a krezoli w granicach 72–96 μg /papieros [1, 3, 4]. Zawartość w 1 papierosie poszczególnych krezoli mieściła się w granicach 15–33 μg o-krezolu [3, 9], 15–28 μg m-krezolu [4, 9] oraz 19 μg p-krezolu [9]. Z uwagi na złożony proces tworzenia się fenoli występujących w dymie papierosowym można było przypuszczać, że ich zawartość w dymie takich samych papierosów będzie zależna od temperatury żarzenia papierosów i od ilości powietrza przechodzącego przez papieros, a więc od warunków palenia, takich jak: szybkość palenia, czas zaciągania i czas przerw pomiędzy zaciągnięciami.

Celem pracy była ocena wpływu zróżnicowanych warunków palenia papierosów na zawartość w głównym strumieniu dymu papierosowego fenoli lotnych z parą wodną.

MATERIAŁ I METODYKA

Materiałem do badań były papierosy Ekstra Mocne z filtrem, kondycjonowane przez 48 godz., w atmosferze o stałej wilgotności względnej 63%. Spalanie papierosów prowadzono w symulatorze palenia własnej konstrukcji, stosując różne kombinacje parametrów odnoszących się do warunków

palenia (tabela I). Stosowano oceny zaciągania (t) 1, 2 i 3s, szybkość zaciągania (V) 12, 17,5 i 23 cm^3/s oraz czasy przerw między zaciągnięciami (T) 15, 20 i 30s. Oznaczenia prowadzono równolegle dla 3 prób, z których każda obejmowała 10 spalanych papierosów. Pozostawiono niedopałki (część papierosa powyżej filtra) o długości 8 mm. Układ pochłaniający dym papierosowy stanowiły wypełnione metanolem, trzy połączone szeregowo płuczki *Zajcewa* [8], o objętości 10, 20 i 10 cm^3 . Zawartość płuczek po przepuszczeniu strumienia badanych papierosów przenoszono ilościowo do kolby miarowej i uzupełniano metanolem do końcowej objętości 100 cm^3 (objętość roztworu absorbującego). Następnie, 20 cm^3 tego roztworu przenoszono do kolby destylacyjnej, dodawano 10 cm^3 1 M H_2SO_4 i poddawano destylacji z parą wodną do momentu uzyskania 100 cm^3 destylatu. Destylat przechowywano w zamkniętej kolbie w chłodziarce.

Oznaczano sumaryczną zawartość w głównym strumieniu dymu z 1 papierosa fenoli lotnych z parą wodną (w reakcji barwnej z solą diazoniową p-nitroaniliny), przez pomiar absorbancji roztworu, przy długości fali 480 nm [8]. Kalibrację metody przeprowadzono dla roztworów wzorcowych, sporządzanych przez rozcieńczanie metanolem (wodnego) roztworu podstawowego, zawierającego fenol oraz o-, m- i p-krezol (mieszanka 3 obj. 0,001% wodnego roztworu fenolu i po 1 obj. 0,001% roztworów o-, m- i p-krezolu). Uzyskano następujące wyniki kalibracji metody: $\bar{a} = 0,250 \pm 0,00198$ (\bar{a} – współczynnik kalibracji [$\text{cm}^3 \times \mu\text{g}^{-1}$]),

$$V = \frac{S}{\bar{a}} \times 100\% = 1,98\%$$

(V – współczynnik zmienności, S – odchylenia standardowe średniego współczynnika kalibracji).

Wyniki, dla uproszczenia obliczano jak dla fenolu, według wzoru:

$$z = \frac{V_1 \times V_3 \times A}{V_2 \times \bar{a} \times x}$$

(z – zawartość fenolu w dymie jednego papierosa, [μg];

$V_1 = 100 \text{ cm}^3$ – końcowa objętość roztworu absorbującego;

$V_2 = 20 \text{ cm}^3$ – objętość roztworu absorbującego pobranego do destylacji;

V_3 – objętość próbki destylatu z roztworem odczynnika dwuazującego, [cm^3];

A – absorbancja próbki;

\bar{a} – współczynnik kalibracji, [$\text{cm}^3 \times \mu\text{g}^{-1}$];

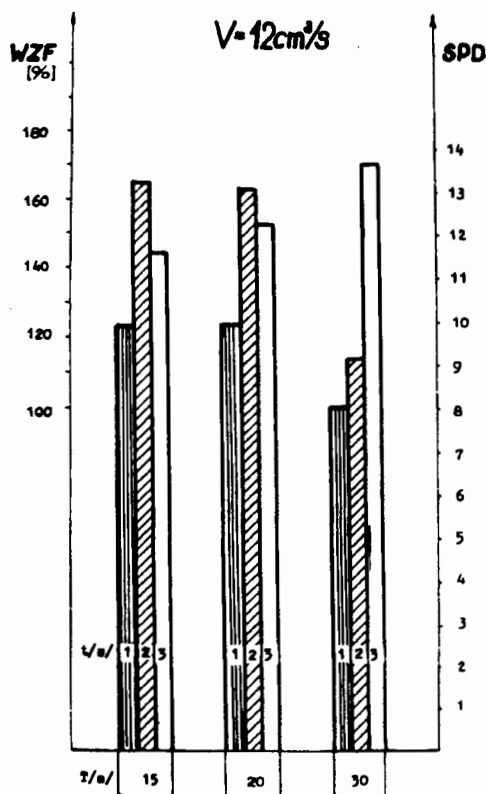
$x = 10$ – liczba papierosów wypalanych w jednej serii).

WYNIKI

Zestawienie wyników w tabeli I oraz porównanie przedstawione na ryc. 1–3 wskazują, że sposób palenia wywiera znaczny wpływ na zawartość badanych fenoli, oznaczanych w głównym strumieniu dymu papierosowego.

Na ryc. 1–3, uzależnione od warunków palenia zróżnicowanie wyników przedstawiono w odniesieniu do najniższej – wynoszącej 101 $\mu\text{g}/1$ papieros (przyjętej za 100%) – zawartości oznaczanych fenoli w dymie.

Równocześnie ryc. 1–3 przedstawiają porównanie stopnia przekroczenia dawki, czyli SPD, określonego względem NDD (najwyższej dopuszczalnej dawki w warunkach narażenia środowiskowego) fenolu występującego w powietrzu atmosferycznym, przez palacza po wypaleniu 20 papierosów. NDD obliczono przyjmując za średnią wartość dobowej wentylacji płuc 23 m^3 oraz najniższe dopuszczalne stężenie fenolu w powietrzu atmosferycznym w wysokości 0,01 mg/m^3 [5]. Obliczona wartość NDD wynosi więc 0,23 $\text{mg}/\text{dobę}$. SPD obliczono w odniesieniu do podanych w tabeli I wyników oznaczeń fenoli lotnych z parą wodną w głównym strumieniu dymu z 1 papierosa.



Ryc. 1. Względna zawartość fenoli w dymie papierosowym i stopień przekroczenia dopuszczalnej dawki środowiskowej, przy szybkości zaciągania 12 cm³/s.

Objaśnienia:

WZF – względna zawartość fenoli [%] (w porównaniu do najniższej zawartości w dymie z 1 papierosa, równej 101 µg); SPD – stopień przekroczenia dopuszczalnej dawki (średniodobowej wartości NDD z powietrza atmosferycznego) przy wypaleniu 20 papierosów; V – szybkość zaciągania [cm³/s]; t – czas zaciągania, [s]; T – czas przerwy między zaciągnięciami, [s].

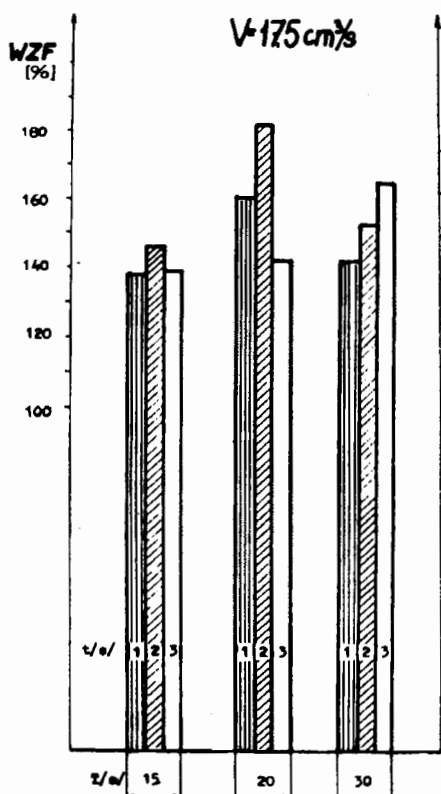
Relative content of phenols in cigarette smoke and degree of exceeding of the permissible environmental dose at inhaling rate 12 cm³/second.

Explanations:

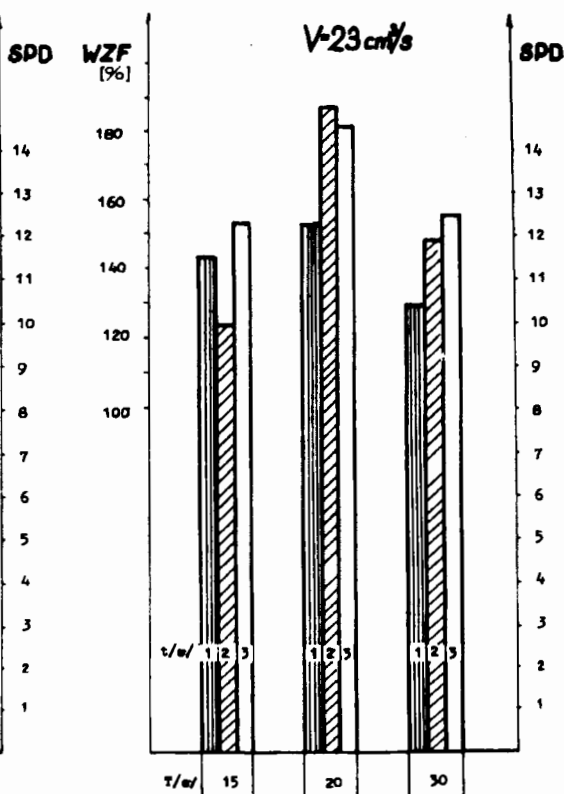
WZF – relative phenol content (%) compared to the lowest concentration in smoke from 1 cigarette equal to 101 mcg; SPD – degree of exceeding of the permissible dose (mean daily NDD value from atmospheric air) when smoking 20 cigarettes; V – inhaling rate (cm³/second); t – inhaling time (seconds); T – time interval between inhalations (seconds).

Tabela I. Zawartość fenoli (lotnych z parą wodną) w głównym strumieniu dymu z 1 papierosa (µg/papieros) w zależności od warunków palenia
Phenol content (volatile with water vapour/in the main stream of smoke from 1 cigarette (mcg/cigarette) depending on smoking conditions

Szybkość przepływu powietrza cm ³ /s	Czas zaciągania s	Czas przerwy między zaciągnięciami s		
		15	20	30
12	1	126 ± 16	124 ± 12	101 ± 10
	2	163 ± 12	163 ± 15	113 ± 12
	3	142 ± 17	151 ± 14	170 ± 15
17,5	1	135 ± 14	143 ± 12	136 ± 12
	2	158 ± 14	179 ± 15	139 ± 12
	3	141 ± 12	151 ± 15	163 ± 14
23	1	142 ± 17	123 ± 11	152 ± 12
	2	153 ± 13	185 ± 16	180 ± 14
	3	127 ± 11	146 ± 14	154 ± 14



Ryc. 2. Względna zawartość fenoli w dymie papierosowym i stopień przekroczenia dopuszczalnej dawki środowiskowej, przy szybkości zaciągania 17,5 cm³/s. Objasnienia: jak na ryc. 1
Relative content of phenols in cigarette smoke and the degree of exceeding of the permissible environmental doses at inhaling rate 17.5 cm³/second. Explanations as for Fig. 1.



Ryc. 3. Względna zawartość fenoli w dymie papierosowym i stopień przekroczenia dopuszczalnej dawki środowiskowej, przy szybkości zaciągania 23 cm³/s. Objasnienia: jak na ryc. 1.
Relative phenol content in cigarette smoke and degree of exceeding of the permissible environmental dose at inhaling rate 23 cm³/second. Explanations as for Fig. 1.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zestawienie w tabeli I wskazuje, że zawartość oznaczanych fenoli w badanym dymie, w zależności od warunków palenia zmienia się od 101 do 185 μg/l papieros. Wyniki te są podobne do wyników oznaczeń innych autorów [1, 3, 4, 9]. Najmniej fenoli – 101 μg/l papieros występuje w dymie przy najkrótszym czasie zaciągania, t = 1 s, największych przerwach między zaciągnięciami, T = 30 s i najmniejszej szybkości palenia (szybkości przepływu powietrza), V = 12 cm³/s. Zmiana tych warunków powoduje przedstawione procentowo na ryc. 1–3 zmiany zawartości fenoli w dymie.

Istotny wpływ na powstawanie fenoli w procesie palenia papierosów i ich uwalnianie do głównego strumienia dymu wydaje się mieć w pierwszym rzędzie czas

zaciągania, a następnie także długość przerw między zaciągnięciami. Na ryc. 1-3, przy krótszych, 15- i 20-sekundowych przerwach między zaciągnięciami (z wyjątkiem przedstawionego na ryc. 3 wariantu z przerwą 15 s), z wydłużeniem czasu zaciągania z 1 do 2 s widoczny jest wzrost, a następnie przy wydłużaniu tego czasu do 3 s, spadek zawartości fenoli w dymie. Przy najdłuższych, 30-sekundowych przerwach między zaciągnięciami, omawiany wzrost zawartości fenoli w dymie ma charakter ciągły i obejmuje również przedłużenie czasu zaciągania do 3 s.

W większości przypadków największą zawartość fenoli w dymie stwierdzono w warunkach pośredniej długości czasu zaciągania (2 s) i przerw między zaciągnięciami (20 s). Obserwowano równocześnie tendencję wyrażającą się wzrostem zawartości fenoli w dymie przy wzroście szybkości palenia. Tendencja ta jest szczególnie wyraźna przy porównaniu wyników odnoszących się do dwóch wariantów: $t = 1$ s, $T = 15$ i 30 s oraz $t = 2$ s, $T = 20$ i 30 s. Najwyższą zawartość badanych fenoli w dymie stwierdzono przy: $t = 2$ s, $T = 20$ s i $V = 23$ cm³/s. Oznaczona w tych warunkach wartość wynosi 185 µg/1 papieros (tabela I).

Ogólnie można więc stwierdzić, że wystąpieniu największego stężenia fenoli w dymie sprzyjają pośrednio wartości czasu zaciągania i przerw między zaciągnięciami (na poziomie 2 i 20 s) oraz odpowiadające wyższym szybkościom przepływu powietrza przez palący się papieros (na poziomie 23 cm³/s), silne zaciąganie się palacza dymem. Prawdopodobnie dłuższy czas zaciągania (3 s), krótsze przerwy między zaciągnięciami (15 s) i mniejsza szybkość zaciągania (niższy niż 23 cm³/s), prowadzą do uzyskania wyższej temperatury spalania papierosa, co może również sprzyjać spalaniu się fenoli i zmniejszaniu ich stężenia w dymie.

Przedstawione na ryc. 1-3 porównanie SPD pozwala ocenić - w kategoriach środowiskowych - toksyczność dawek fenoli pobieranych przez palacza z dymem papierosowym. Wypalenie 20 sztuk papierosów Ekstra Mocne z filtrem, w warunkach odpowiadających występowaniu najmniejszych zawartości fenoli w dymie, powoduje, że do układu oddechowego przedostaje się w ciągu doby dawka fenoli przekraczająca około 8,8-krotnie NDD fenolu z powietrza atmosferycznego. Przekroczenie NDD w warunkach najbardziej niekorzystnych, kiedy zawartość fenoli w dymie papierosowym jest największa, może być nawet 16,1-krotnie. Zróżnicowanie wartości SPD w zależności od warunków palenia jest analogiczne do omówionych zmian stężenia fenoli występujących w dymie papierosowym (ryc. 1-3).

Zastosowanie kategorii narażenia środowiskowego do oceny narażenia związanego z paleniem papierosów, np. na fenole występujące w głównym strumieniu dymu papierosowego, może być uzasadnione: powszechnością palenia, stosunkowo długim czasem narażenia wynoszącym u palaczy około 16 godz. w ciągu doby i jego ciągłością (brak przerw, które w przypadku narażenia zawodowego występują w okresach wolnych od pracy). Tego typu ocena jest oczywiście związana z pewnymi uproszczeniami. Przede wszystkim przyjęto, że zarówno retencja, jak i absorpcja badanych fenoli, przy ich pobieraniu przez organizm z powietrza atmosferycznego i z dymu papierosowego, są podobne. W związku z tym wyniki omawianej oceny można traktować jedynie szacunkowo. Pozwala ona jednak, chociaż w przybliżeniu, ocenić toksyczność palenia papierosów na tle powszechnie uświadamianego poziomu toksyczności zanieczyszczonego powietrza atmosferycznego.

WNIOSKI

1. Warunki palenia papierosów wykazują znaczny wpływ na zawartość badanych fenoli w głównym strumieniu dymu papierosowego, co ma znaczenie dla indywidualnego kształtowania się szkodliwości palenia papierosów.

2. Największy wpływ na powstawanie fenoli w procesie palenia papierosów i ich uwalnianie się do dymu ma czas zaciągania się oraz długość przerw między zaciąganiem.

3. Wypalenie 20 papierosów dziennie, zależnie od warunków palenia, dostarcza organizmowi palacza dawkę fenoli, od 9 do 16 razy przekraczającą wartość najwyższej dopuszczalnej dobowej dawki tych związków, określonej przy narażeniu środowiskowym na fenol z powietrza atmosferycznego; palenie papierosów może być zatem głównym źródłem narażenia na fenole.

J. Czogała, W. Wardas

EXPOSURE OF SMOKERS TO PHENOLS IN THE CIGARETTE SMOKE DEPENDING ON THE CONDITIONS OF SMOKING

Summary

It was examined the influence of differentiated conditions of cigarette smoking, i.e. time (1, 2 and 3 s) and speed (12, 17,5 and 23 cm³/s) of inhalation as well as length of breaks between inhalations (15, 20 and 30 s) on the content of volatile in steam phenols in the main stream of cigarette smoke. The cigarettes „Ekstra Mocne z filtrem” were examined.

The components of the smoke produced in a smoking simulator were absorbed in methanol. The fraction of volatile in steam phenols was distilled and spectrophotometrically assayed after the reaction with diazo-p-nitroaniline salt. The content of phenol in the smoke, depending on the smoking conditions altered from 101 to 185 µg/l cigarette. Conditions of smoking responding to the intermediate values of time of inhalation (2 s) and breaks between inhalations (20 s) and the higher values of speed of inhalation (23 cm³/s) make for the increase of the examined phenols content. Toxicological estimation of doses accepted by smokers smoking 20 cigarettes a day show that they are 9-16 times higher than the maximum acceptable 24 hour dose, determined during environmental exposure to phenols from atmospheric air. Concluding smoking of cigarettes can be the main source of the exposure to phenols.

PIŚMIENNICTWO

1. Bagget M.S., Morie G.P.: Quantitative determination of phenol and alkylphenols in cigarette smoke and their removal by various filters. *Tobacco Sci.*, 1973, 17, 30. – 2. Bell J.H., Saunders A.O., Spears A.W.: The contribution of tobacco constituent to phenol yield of cigarets. *Tobacco Sci.*, 1966, 10, 138. – 3. Hoffmann D., Wynder E.L.: Environmental respiratory carcinogenesis. ACS Monograph Series, 1976, 173, 324. – 4. Kushnir I., Barr P.A., Chortyk O.T.: Improved quantitative method for volatile phenols. *Analytical Chemistry*, 1970, 42, 1619. – 5. Ministerstwo Administracji i Gospodarki Komunalnej i Ochrony Środowiska, Wytyczne Obliczenia Stanu Zanieczyszczenia Powietrza, W-wa, 1981, 83. – 6. Perinelli M.A., Carugno N.: Determination of trace metals in cigarette smoke by flameless atomic absorption spectrometry. *Beitrag zur Taback Forschung International*, 1978, 9, 214.

- Rada Naukowa przy Ministrze Służby Zdrowia: Zagadnienia szkodliwości palenia tytoniu. Analizy i opinie, 1978, 46, Warszawa. - 8. *Smith G.A.L., King D.A.*: Determination of the Steamvolatile Phenols Present in Cigarette-Smoke Condensate. Colorimetric determination of the total Steam-volatile Phenols. *The Analyst.*, 164, 89, 305. - 9. *Smith G.A.L., Sullivan P.J.*: Determination of Pheol, the Cresols and Guaiacol by thin-layer Chromatography. *The Analyst*, 1964, 89, 312. - 10. *Stachley E.E.*: Some considerations of metal carbonyls in tobacco smoke. *Chem. Ind.*, 1973, 13, 620.

11. *Szadkowski D.H., Schultze H., Schaller K., Lehnert G.*: Zur ökologischen Bedeutung des Schwermetallsgehaltens von Zigaretten. *Asch. Hyg. Bacteriol.*, 1969, 153, 1.

Dn. 1992.11.12

41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4