

ВЛИЈАНИЕ НА ТИПОТ НА СИЛИКАТНИТЕ МАТЕРИЈАЛИ ВРЗ НАМАЛУВАЊЕТО НА ШТЕТНИТЕ КОМПОНЕНТИ ВО ЦВРСТАТА ФАЗА НА ТУТУНСКИОТ ЧАД

Весна Радојчиќ¹, Мирослава Николиќ¹, Марија Србиноска²

¹Земјоделски факултет, Белград-Земун, Република Србија

²Научен институт за тутун, Прилеп, Република Македонија

ВОВЕД

За време на пиролизата и пиросинтезата на тутунот кој согорува во цигарата се формираат многу штетни состојки на чадот (19). Современото производство на т.н. "безбедна" цигара подразбира првенствено изработка на цигари кои имаат намалена содржина на катран, бидејќи некои од состојките на катранот се канцерогени. Производството на цигари со редуцирана содржина на катран во чадот се постигнува со примена на цела низа технолошки мерки кои се главно неселективни (9, 12, 20). Од друга страна, намалувањето на вкупната количина на катран може да предизвика зголемување на уделот на штетни и канцерогени елементи во цврстата фаза од чадот, првенствено на присутните полициклични ароматични јаглеводороди (ПАН). Затоа, од исклучителна важност е да се намали количината на споменатите штетни компоненти во вкупната содржина на катран.

Полицикличните ароматични јаглеводороди се формираат во текот на непотполното согорување на органската материја од тутунската смеса, при недостиг на кислород (10, 1, 17). Нивното присуство во тутунскиот чад е честопати испитувано и документирано. Од вкупно 4863 идентификувани соединенија во тутунскиот чад, 755 соединенија припаѓаат на групата на полициклични ароматични јаглеводороди (ПАН) (14, 16, 17). Количината на ПАН зависи од условите на пиролизата, а пред сè од висината на температурата во зоната на

согорување. Технолозите од целиот свет се обидуваат да ја редуцираат концентрацијата на ПАН во тутунскиот чад со различни технолошки мерки. Еден од можните начини кој се уште не е доволно испитан е промената на условите на согорување со додавање на специфични силикатни материјали директно во тутунската смеса.

Со промената на условите на согорување, односно со одржување на температурата на одредени вредности во текот на целиот процес на пиролиза може да се фаворизираат одредени процеси на трансформација на материјалот и на тој начин да се намали количината на одделни особено штетни материји во чадот од цигарите. Целта е пред сè да се редуцира самото создавање на ПАН, а со тоа ќе биде намалена и вкупната количина на катран.

Условите под кои се одвиваат пиролитичките промени во цигарата досега се испитувани во детали (1, 2, 11, 15, 21). Мерењето на температурата во текот на горењето на цигарата при повлекување и тлеење претставува прв чекор во секое испитување, со оглед дека согорувањето и процесот на формирање на чадот непосредно зависат од распределбата на температурата во цигарата (5, 6).

Затоа, во овој труд се проследени и температурните промени при поединечните повлекувања во текот на пиролизата кои доаѓаат од додавањето на силикатните материјали директно во смесата за цигари.

МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИ

За потребите на ова испитување беа користени два типа на силикатен материјал: аморфен силициум-диоксид (SiO_2), кој е природен силикатен материјал и ултрастабилен зеолит од типот Y, силикатен матери-

јал синтетизиран на Факултетот за физичка хемија во Белград, Република Србија. Споменатите материјали се директно нанесени во готовата тутунска смеса за цигари од американски тип во количина од 3% (Табела 1).

Табела 1. Табеларен приказ на изработка на експерименталните цигари
Table 1 - Tabular display of preparation of test cigarettes

Тип на зеолит Zeolite type	Концентрација на додадениот зеолит Concentration of added zeolite	Ознака на цигарата Cigarette marking
Ултрастабилен зеолит тип Y Ultrastable zeolite Y	3%	Z ₁
Силициум диоксид (SiO ₂) Silicium dioxide (SiO ₂)	3%	S ₁

Силикатните материјали се нанесуваани во правкаста состојба и со постојано мешање. По одлежувањето на тутунската смеса на собна температура (3 h) во најлонски вреќи, изработени се цигари од типот “модифицирана американска смеса”, на машина за изработка на цигари тип Mollins 9 (Mollins LTD, Велика Британија). На овој начин изработени се два примерока тест-цигари и една контролна цигара (Ø).

Контролната цигара (Ø) е изработена од истата тутунската смеса, но без додаток на силикатен материјал и е основа за споредба на останатите тест-цигари. За изработка на сите примероци цигари е користен ист репроматеријал.

Пред да се анализираат, цигарите се кондиционираат 48 h во комора за кондиционирање Borgwaldt (Borgwaldt, Хамбург, Германија), на температура $22 \pm 1^\circ\text{C}$ и релативна влага $60 \pm 3\%$ по стандардот ISO 3402:1999 Тутун и тутунски производи-Атмосфера за кондиционирање и тестирање. За анализирање се користени само цигарите кои имаат маса од $950 \pm 3 \text{ mg}$.

За одредување на температурните зони од секој примерок на цигара се употребени по 7 парчиња цигари (вкупно $3 \times 7 = 21$ цигари). Потоа е пресметана просечната вредност на температурата на тлење за секој примерок. Вредноста на температурата во цигарата е проследена по две секунди од повлекувањето, во моментот на постигнување на рамнотежа (премин од процесот на повлекување кон процесот на тлење).

За одредување на температурата на цврстата фаза во процесот на тлење е употребен систем од инфрацрвени зраци кој се состои од следниве елементи: едноканална машина за пушење од типот Borgwaldt, дигитална инфрацрвена камера од типот “FLIR”-therma CAM 675 (Flir, Systems, САД) и компјутер со соодветен софтвер за пренесување и анализирање на добиените фотографии. За одредување на содржината на катранот и

на полицикличните јагледороди пушени се по дваесет цигари на автоматскиот апарат за пушење Borgwaldt RM 20/CS (Borgwaldt, Хамбург, Германија), според стандардот ISO 3308:2000 Рутинска аналитичка машина за пушење цигари-Дефиниции и стандардни услови.

Цврсто-течната фаза од тутунскиот чад е собирана на Кембриџ-филтер (92 mm) по стандардот ISO 4387:2000 Цигари-Одредување на вкупниот и безникотинскиот сув кондензат со помош на рутинска аналитичка машина за пушење и понатаму се анализирани следниве параметри:

а. Количина на суров (TPM) и сув (DPM) кондензат според стандардот ISO 4387:2000. Содржината на катран во тутунскиот чад е пресметана како разлика помеѓу количината на сув (DPM) кондензат и количината на никотин.

б. За одредување на вода во кондензатот од чадот од цигарите употребено е волуметриско одредување на завршната точка на титрација според стандардот ISO 10362-2 Цигари-Одредување на водата во кондензатите од чадот, со автоматскиот титратор по Карл Фишер 633 (Metrohm, Швајцарија).

в. Содржината на никотин во чадот е одредена по стандардот CORESTA препорачаниот метод N^o 12 Одредување на алкалоиди во кондензатот од чадот на цигарата, со апаратот за дестилација на никотин Borgwaldt (Borgwaldt, Хамбург, Германија).

г. За одредување на содржината на полицикличните ароматични јагледороди (ПАН) во тутунскиот чад е применета гасхроматографска постапка. Користен е гасен хроматограф од типот 6890N Network GC System со масен детектор од типот 5973 Network Mass Selective Detector, капиларна колона 19091S-433, (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) сите од фирмата Agilent од САД, а протокот на хелиум беше 1 ml/min. Температурата на инјекторот беше 250°C , со температурен режим 50°C (4 min) и

зголемување до 310°C (5 min). Добиените масени спектри се споредени со спектрите од библиотеката на Wiley и предвид се земени

оние кај кои корелацијата со спектарот од библиотеката е поголем од 80%.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Влијание на типот на силикатните материјали врз температурата на цврстата фаза при процесот на пиролиза

Поранешните испитувања покажаа дека на крајот на секое повлекување распределбата на температурата е многу уедначена (3, 4, 7). Разликата во температурата на тутунските влакна и на просторот кој се наоѓа меѓу нив е малку воочлива. Максималната температура се намалува, а линијата на горење на цигарната хартија постепено се изедначува во однос на температурата и се

придвижува 2,8 mm надесно. По поминување на две секунди од почетокот на повлекување вредностите за температурата се враќаат на првобитното ниво-тлење (температурна рамнотежа). За секој примерок цигара се направени 12 повлекувања и вредностите за измерената температура во цврстата фаза се прикажани во Табела 2.

Табела 2. Температура на цврстата фаза (TPM) на чадот од цигарите (°C)
Table 2. The solid-phase temperature (TPM) of cigarettes smoke (°C)

Контролна цигара Control cigarette Ø	Тест - цигара Test - cigarette S ₁	Тест - цигара Test - cigarette Z ₁
598,8	608,3	602,9
599,5	654,9	589,8
604,1	678,6	612,8
603,6	665,8	613,9
607,9	684,8	608,0
637,2	711,8	607,9
626,5	695,8	606,9
622,7	670,5	611,4
610,4	667	602,4
605,1	645,9	611,3
602,1	660,3	608,9
603,7	641,3	601,3

Врз основа на прикажаните резултати во Табела 2, се забележува дека со додавањето и на двата типа силикатни материјали доаѓа до промена на вредностите на температурата на цврстата фаза на испитуваните примероци цигари. Додавањето на силикатен адсорбент предизвикува пораст на температурата во текот на сите поединечни повлекувања, додека додавањето на ултрастабилен зеолитски катализатор главно предизвикува намалување на температурата на цврстата фаза во текот на процесот на тлење на цигарите.

Температурата на цврстата фаза кај контролниот примерок цигара се движи од

598,8 °C до 637,2 °C. Вредноста на температурата на цврстата фаза кај тест-примерокот цигара S₁ се движи од 608,3 °C до 711,8 °C. Кај овој тип на цигара е запазена најголема разлика меѓу највисоката и најниската вредност на температурата на цврстата фаза во текот на сите дванаесет повлекувања која изнесува 103,5°C. Вака изразената температурна разлика при пиролизата може да е последица на начинот на нанесување на силикатниот материјал. Претпоставка е дека силикатниот материјал кој беше додаван во правкаста состојба не е рамномерно распределен по целата должина на цигарата, па затоа доаѓа до поголеми отстапувања.

Кај тест-цигарата Z_1 забележано е намалување на вредностите на температурата на цврстата фаза, се движат од $589,8^\circ\text{C}$ до $613,9^\circ\text{C}$. Разликата меѓу највисоката и најниската вредност на оваа температура за сите дванаесет повлекувања е занемарливо мала и изнесува $24,1^\circ\text{C}$. Од ова може да се каже дека тест-цигарата Z_1 согорува уедначено.

За подобро да се објасни влијанието

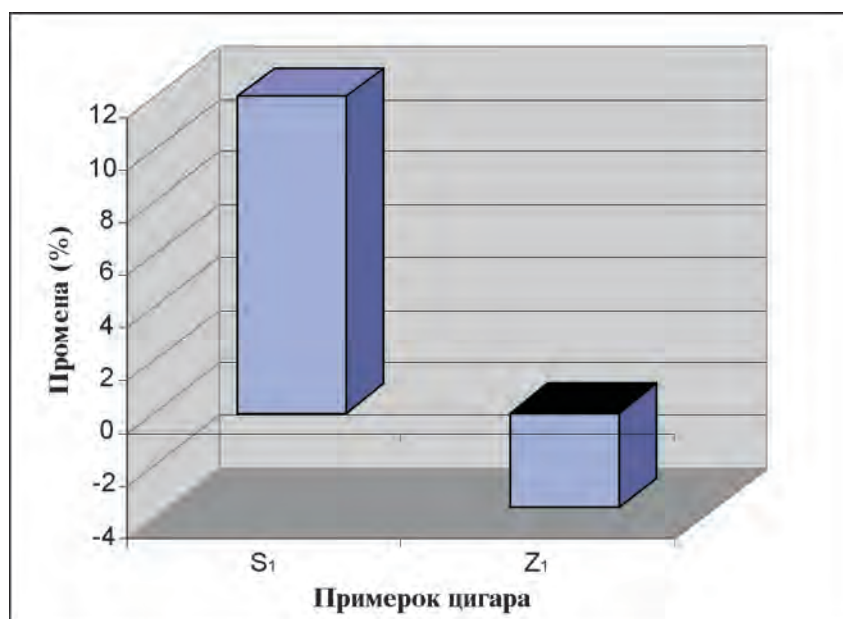
на силикатниот материјал на температурата на пиролизата, се дадени максималните измерени вредности за температурата на цврстата фаза на испитуваните примероци цигари (Графикон 1, Табела 3).

Исто така, претставен е степенот на промена на температурата во однос на температурата кај контролниот примерок цигара.

Табела 3. Максимални измерени вредности на температурата на цврстата фаза и промена на температурата во однос на контролната цигара

Table 3. Maximum measured values of the temperature of the solid-phase (TPM) and the change of temperature in relation to the control cigarette

Примероци цигари Cigarette samples	Содржина на катран Content of tar (mg/cig)	Промена Change (%)
\emptyset	11,89	
S_1	14,01	-17,83
Z_1	11,80	0,76



Графикон 1. Промена на температурата во однос на контролната цигара (%)

Fig. 1 Changes in temperature in relation to the control cigarette (%)

Врз основа на резултатите прикажани во Табела 3 и на Графикон 1 се забележува дека типот на силикатниот материјал има големо влијание врз вредностите на максималната температура кои се постигнати за цврстата фаза на испитуваните цигари. Додавањето на силикатен апсорбент (тест-цигара S_1) предизвикува значајно зголемување на максималната температура на цврстата фаза и тоа за $11,99\%$ во споредба со температурата кај контролната цигара. Наспроти тоа,

додавањето на ултрастабилен зеолитски катализатор од типот Y забележително ја намалува температурата на цврстата фаза ($3,66\%$) во текот на процесот на тлеене.

Може да се каже дека промените на температурата се последица на реакциите што се одвиваат во активните центри на силикатните материјали кои се додаваат на цигарите. Силикатниот апсорбент (SiO_2) има висока реактивност благодарјќи на површински реактивните хидроксилни групи.

Овој материјал ги задржува честичките од чадот на принципот на нивна адсорпција. Со оглед дека реакциите на атсорпцијата се егзотермни, доаѓа до ослободување на топлина (топлина на атсорпција), со што се зголемува и температурата во процесот пиролиза.

Наспроти тоа, по атсорпцијата на

честиците во областа на активните центри на ултрастабилен зеолитски катализатор од типот Y се случува реакција на каталитички крекинг, при што настануваат нови производи. Споменатите реакции се ендотермни и директно предизвикуваат намалување на температурата во процесот на пиролиза.

Влијание на типот на силикатните материјали врз промената на содржината на катран

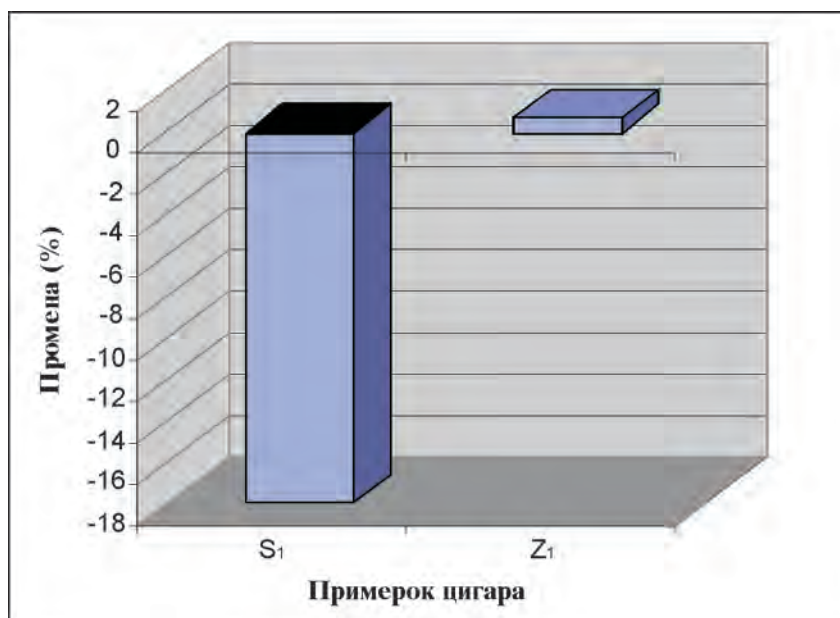
Во претходното излагање беше утврдено дека додавањето на силикатни материјали влијае врз промената на температурата во процесот на пиролиза. Оваа промената директно предизвикува и промена на брзината на согорување на цигарата, односно промена на количината на катран. Така, на пример, цигарите каде се постигнува висока

температура на цврстата фаза имаат поголема масена брзина на согорување (SBR_m), при што се создава и повеќе катран (3, 7).

Резултатите од испитувањето на содржината на катран во однос на контролната цигара се претставени во Табела 4 и на Графикон 2.

Табела 4. Содржина на катран и промената во однос на контролната цигара
Table 4. Content of tar and the change in relation to the control cigarette

Примероци цигари Cigarette samples	Температура на цврста фаза TPM Temperature (°C)	Промена Change (%)
Ø	637,2	
S ₁	711,8	11,99
Z ₁	613,9	-3,66



Графикон 2. Промена на содржина на катран во однос на контролната цигара (%)
Fig. 2 Changes in content of tar in relation to the control cigarette (%)

Промената на содржината на катран лесно се забележува (Табела 4, Графикон 2), особено кај тест-цигарата S_1 на која и е додаден силикатен адсорбент. Додавањето на силикатен адсорбент предизвикало значајно зголемување на содржината на катран кое изнесува 17,83%. Важно е да се напомене дека кај тест-цигарата S_1 е констатирано зголемување на температурата на цврстата фаза во текот на пиролизата за 11,99%. Наспроти тоа, додавањето на ултрастабилен зеолитски катализатор од типот Y предиз-

викува намалување на температурата на цврстата фаза во текот на пиролизата, што влијаело врз намалувањето на содржината на катран (0,76%).

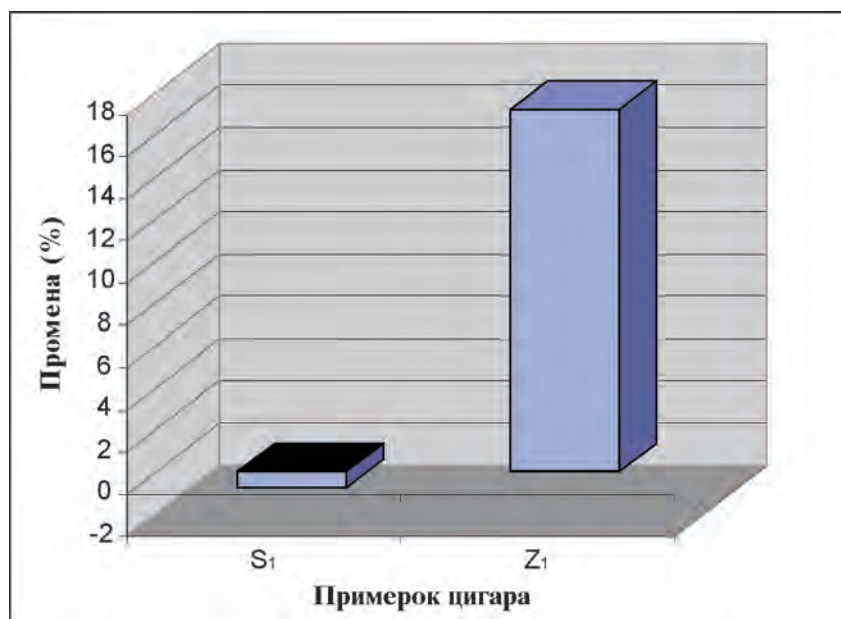
Влијание на типот на силикатните материјали врз промената на содржината на полициклични ароматични јаглеводороди

Резултатите добиени од испитувањето на промената на содржината на PAH во зависност од типот на додадени силикатни материјали се прикажани во Табела 5 и на Графикон 3.

Табела 5. Содржина на вкупни полициклични ароматични јаглеводороди и промената во однос на контролната цигара

Table 5. Content of total polycyclic aromatic hydrocarbons and the change in relation to the control cigarette

Примероци цигари Cigarette samples	Содржина на вкупни полициклични ароматични јаглеводороди Content of total polycyclic aromatic hydrocarbons ($\mu\text{g}/\text{cig}$)	Промена Change (%)
\emptyset	0,7084	
S_1	0,7135	-0,72
Z_1	0,5862	17,25



Графикон 3. Промена на содржината на вкупни полициклични ароматични јаглеводороди во однос на контролната цигара (%)

Fig. 3 Changes in content of total polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the control cigarette (%)

Додатокот на ултрастабилен зеолитски катализатор од типот Y (тест-цигара Z_1) предизвикува намалување на вкупната количина на полициклични ароматични јаглеводороди во тутунскиот чад од цигарите за 17,25%. Од ваквиот резултат може да се уви-

ди дека избраниот зеолит бил каталитички активен, односно дека на активните центри на зеолитот се одвивале реакции на каталитички крекинг кои пак ја редуцирале содржината на PAH. Врз основа на литературните податоци, зеолитските катализатори

покажуваат најголема активност на температура помеѓу 450 и 600°C (8, 13), како што се карактеристичните вредности за периодот на тлеење во зоната на природестилација. Каталитичката активност на ултрастабилниот цеолитски катализатор од типот Y е силно изразена и затоа содржината на PAH е значајно редуцирана 17,25%. Со оглед дека реакциите на каталитички крекинг се ендотермни, тие предизвикуваат намалување на температурата на цврстата фаза, како што е и претходно констатирано.

Наспроти тоа, додатокот на силикатен атсорбент во тутунската смеса (тест-цигара S₁) предизвикува зголемување на вкупната количина на PAH во тутунскиот чад од цигарите за 0,72%. За разлика од цеолитскиот катализатор Z, SiO₂ влијае на отстранување

на веќе формираните несакани компоненти на тутунскиот чад по принципот на атсорпција во делот зад зоната на согорување. Во текот на реакцијата на апсорпција се ослободува топлина која се користи за синтеза на нови и за зголемување на содржината на постојните PAH.

Кај цигарите со додаток на силикатен атсорбент може да се забележи изразито зголемување на температурата во процесот на пиролиза и зголемување на вкупната содржина на катран. Со други зборови, постигнатата температура која во цигарата која гори со додаток на силикатен атсорбент овозможува синтеза на PAH, што доведува и до квантитативно зголемување на вкупната содржина на катран.

ЗАКЛУЧОК

Резултатите од испитувањето покажаа дека двата типа на силикатни материјали имаат влијание врз промената на температурата во процесот на пиролиза и на содржината на штетните компоненти во цврстата фаза на тутунскиот чад.

Додавањето на силикатен атсорбент предизвикува зголемување на максималната температура на пиролиза за 11,99%, значајно зголемување на содржината на катран за 17,83% и зголемување на вкупните PAH за 0,72%. При атсорпција на компонентите од чаdot на честичите на SiO₂ се ослободува топлина која предизвикува зголемување на температурата на пиролиза. Истовремено, ослободената топлина предизвикува синтеза на PAH, што пак влијае и на зголемување на количеството на катран.

Наспроти тоа, ултрастабилниот цеолитски катализатор од типот Y ги намалува

максималната температура на пиролиза за 3,66%, содржината на катран за 0,76% и вкупните PAH дури за 17,25%. Ваквото изразито намалување на содржината на PAH во однос на незначително намалување на содржината на катран покажува дека промените се извршени на овој тип соединенија. Со реакција на каталитички крекинг е изведено селективно намалување на содржината на PAH и на вкупната количина на катран.

Резултатите од ова испитување покажуваат дека ултрастабилниот цеолитски катализатор од типот Y може успешно да се примени за намалување на штетните компоненти во тутунскиот чад преку процесот на каталитички крекинг, додека користењето на силикатен апсорбент е неповолно заради ефектот на зголемување на содржината на катран и вкупните PAH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker R.R., 1977. Environmental conditions inside a burning cigarette, *Analytical Calorimetry*, Vol 4, Plenum Publishing, New York, 21-35.
2. Baker R.R., 1974. Temperature distribution inside a burning cigarette, *Nature* 247, 405-406.
3. Baker R.R., 1975. Temperature variation within a cigarette combustion coal during the smoking cycle, *High.Temp.Sci.* 7, 236-247.
4. Baker R.R., 1977. Combustion and thermal decomposition regions inside a burning cigarette, *Combust.Flame* 30, 21-32.
5. Baker R.R., 1987. A Review of Pyrolysis Studies to Unravel Reaction Steps in Burning To-

acco, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, 11, 555-573.

6. Baker R., Bishop J., 2004. The pyrolysis of tobacco ingredients, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 71, Issue 1, 223-311.

7. Baker R.R., Robinson D.P., 1990. Tobacco combustion-the last ten years, *Rec. Adv. Tob. Sci.* 16, 3-71.

8. Catlow C.R.A., 1992. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, London.

9. Durocher D.F., 1984. The choice of paper components for low tar cigarettes, *Rec. Adv. Tob. Sci.*, 10, 52-71.

10. Eacher D.W., 1990. *Rec.Adv.Tob.Sci.*, 16,103-87.
11. Egerton A., Gugan K., Weinberg F.J., 1963. The mechanism of smouldering in cigarettes, *Combust.Flame* 7, 63-78.
12. Haltev H.M., Ho T.T., 1978. Effect of tobacco reconstitution and expansion processes on smoke composition, *Rec. Adv. Tob. Sci.*, 4, 113-32.
13. Jansen J.C., Stöcker M., Karge H.G., Weitkamp J, 1994. *Advanced Zeolite Science and Applications, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 85, Elsevier, Amsterdam.
14. Jenkins R.W., Mc Rae D.D., 1996. Fifty years of research on cigarette smoke formation and delivery, *Rec.Adv.Tob.Sci.*, 22, 337-92.
15. Liu C. and Woodcock D., 2002. Observing the Peripheral Burning of Cigarettes by an Infrared Technique, *Beitr. Tabakforschung*, Vol.20, No 4, 257-264.
16. Mc Rae D.D., 1990. The physical and chemical nature of tobacco smoke, *Rec.Adv.Tob. Sci.*, 16, 233-323.
17. Meier W.M., Siegmann K., 1999. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 307-310.
18. Rodgman A., Perfetti Thomas., 2006. The Composition of Cigarette Smoke: A Catalogue of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Beitr. Tabakforschung*, vol. 22/1, 13-69.
19. Safaev R.D., Zaridze D.G., Hoffmann D., Brunemann K., Liu Y, 1995. Efficiency and Assessment of New Cigarette Filters-Chemical Analysis Some of the Toxic and Carcinogenic Agents in the Mainstream Smoke, *Experimental Oncology*, Vol 17, Issue 1, 71-76.
20. Shur M.O., Richards J.C., 1960. The design of low yield cigarettes, *Tobacco Science*, Vol 4, 69-77.
21. Wynder E.L., Hoffmann D., 1967. Tobacco and Tobacco Smoke, Academic Press INC., London, 127-130

INFLUENCE OF THE TYPE OF SILICATE MATERIALS IN REDUCTION OF THE HARMFUL COMPOUNDS IN SOLID PHASE OF TOBACCO SMOKE

V. Radojičić¹, M. Nikolić¹, M. Srbinoska²

¹*Faculty of Agriculture, Belgrade, Serbia*

²*Scientific Tobacco Institute, Prilep, Macedonia*

SUMMARY

In this paper we have compared effects of two types of silicate materials: natural (silicate adsorbent SiO₂) and synthesized ultra stable zeolite type Y on variations of pyrolytic temperatures during smoldering and, consequently, on the content of harmful compounds in the solid-phase of cigarette smoke. Both silicate materials were added directly to tobacco blend in a quantity of 3%.

As supposed, there was no decrease of harmful elements with the addition of natural silicate materials. On the contrary there was significant increase of TAR content (17,83%) and total PAH content (0,72%). The maximum temperature of solid-phase during smoldering, compared to the referent cigarette, was higher for 11,99%.

Opposite to previous, the ultra stable zeolite type Y caused decrease of the maximum smoldering temperature at the level of 3,66% and reduction of TAR (0,76%) and total PAH content (17,25%).

Results are indicating that adsorption is not the only mechanism which can lead to reduction of harmful elements. Selective reduction of PAH content particularly indicates the possibility of catalytic cracking on the zeolites.

Author's address:

Vesna Radojičić

Faculty of Agriculture – Belgrade Serbia

e-mail: mntabacco@agrifaculty.bg.ac.yu