

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНА В АЭРОЗОЛЕ ТАБАКА ДЛЯ КАЛЬЯНА И В БЕСТАБАЧНОЙ СМЕСИ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Жабенцова О.А., канд. техн. наук, Гвоздецкая С.В.

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

Аннотация. Основным фактором, оказывающим физиологический эффект на потребителя табака для кальяна и бестабачной смеси для нагревания, является содержание никотина в аэрозоле. Для определения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна и бестабачной смеси для нагревания не существует в настоящее время стандартизированной методики. По более чувствительной методике (по ГОСТ-30438), выбранной в качестве базовой проведён полный факторный эксперимент с четырьмя факторами и с двумя уровнями их значений. «Нулевым вариантом» служили значения, выбранных факторов, принятые по ГОСТ-30438. Исследования, проведённые по значениям факторов «нулевого варианта», показали максимальные значения содержания никотина в аэрозоле данных видов кальянных смесей и рекомендованы для использования в методике для определения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна и бестабачной смеси для нагревания.

Ключевые слова: никотин, аэрозоль, методика, табак для кальяна, бестабачная смесь для нагревания.

DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF NICOTINE IN AEROSOL TOBACCO FOR HOOKAH AND IN A TOBACCO-FREE MIXTURE FOR HEATING BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Zhabentsova O.A., PhD in Engineering, Gvozdetskaya S.V.

FSBSI «All-Russian Scientific Research Institute of Tobacco, Makhorka and Tobacco Products», Russian Federation, Krasnodar

Abstract. The main factor exerting a physiological effect on the consumer of hookah tobacco and tobacco-free mixture for heating is the nicotine content in the aerosol. Currently, there is no standardized method for determining the nicotine content in an aerosol of hookah tobacco and a non-tobacco mixture for heating. Using a more sensitive technique (according to GOST-30438), chosen as the basic one, a complete factorial experiment was conducted with four factors and two levels of their values. The "zero option" was the values of the selected factors adopted in accordance with GOST-30438. Studies conducted on the values of the "zero option" factors showed the maximum values of the nicotine content in the aerosol of these types of hookah mixtures and are recommended for use in the methodology for determining the nicotine content in the aerosol of hookah tobacco and tobacco-free mixture for heating.

Keywords: nicotine, aerosol, method, hookah tobacco, tobacco-free mixture for heating.

Основным фактором, оказывающим физиологический эффект на потребителя табака для кальяна и бестабачной смеси для нагревания, является содержание никотина в аэрозоле.

Никотин, наряду с монооксидом углерода (СО), летучими органическими веществами, акролеином, формальдегидом, ацетальдегидом, мышьяком и тяжёлыми металлами, включён Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) в приоритетный список токсичных веществ [1].

Для сигарет этот показатель нормируется и составляет 1 мг на сигарету.

Для определения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна и бестаbachной смеси для нагревания не существует в настоящее время стандартизированной методики. Таким образом, разработка методики определения никотина в аэрозоле при курении кальяна является актуальной.

Однако существует две методики для определения содержания никотина в конденсате дыма сигарет с помощью спектрофотометрического метода - это ГОСТ 30438-2003 (ISO 3400:1997) «Сигареты. Определение содержания алкалоидов в конденсате дыма. Спектрометрический метод» [5] и рекомендованный метод Coresta CRM 12 «Определение алкалоидов в конденсате сигаретного дыма» [6]. Известно также, что природа образования дыма при курении сигарет и природа образования аэрозоля в процессе курения кальяна различается. Дым сигарет образуется при горении табака во время затяжки (температура горения - 900°C) и тления в интервалах между затяжками. Сущность процесса курения кальяна заключается в нагреве кальянной смеси до температуры 90-120° С, испарении и дистилляции летучих компонентов соуса под воздействием жара от раскалённых углей. Проходя через жидкость, находящуюся в колбе кальяна, табачный дым охлаждается и увлажняется [2].

Температура образования аэрозоля при курении кальяна – 200-250°C [3, 4].

Спектрофотометрический метод был выбран для исследований в связи с доступностью и простотой исполнения.

Ранее проведены сравнительные исследования определения никотина в аэрозоле в табаке для кальяна марки Burn и в аэрозоле бестаbachной смеси для нагревания Chabasso с целью выявления более чувствительного метода. В результате исследований установили метод - ГОСТ 30438-2003 и выбрали его в качестве базового для разработки методики определения никотина в аэрозоле табака для кальяна и бестаbachной смеси для нагревания.

Цель исследования заключается в разработке методики определения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна и бестаbachной смеси для нагревания спектрофотометрическим методом.

Разработку методики проводили на образце, изготовленном в лабораторных условиях по разработанной ранее технологии и рецептуре. Для апробации метода были выбраны коммерческие образцы: табак для кальяна и бестаbachная смесь для нагревания, изготовленные в России и приобретённые в торговой сети.

Табак для кальяна прокуривали на устройстве, разработанном во ВНИИТТИ [7].

Метод основан на прокуривании кальяна, аэрозоль из которого пропускали через Кембриджского фильтр из стекловолокна диаметром 100 мм, установленный в ловушке. Затем фильтр извлекался, помещался в колбу с

растворителем и отправлялся в лабораторный шейкер для лучшего растворения содержимого. После чего аликвотная часть растворителя с извлечёнными из фильтра веществами перегоняли с водяным паром в две ступени:

- подкисляли раствор минеральной кислотой и отделяли нейтральные и кислые перегоняющиеся с паром вещества;

- далее сильно подщелачивали раствор и отгоняли алкалоиды.

Последующий анализ полученных дистиллятов проводили на спектрофотометре СФ-46. Измеряли поглощение полученного дистиллята и рассчитывали содержание алкалоидов (никотина) в аэрозоле.

Для того чтобы определить оптимальные значения факторов, влияющих на максимальное извлечение никотина из аэрозоля табака для кальяна и бестабачной смеси для нагревания, провели полный факторный эксперимент с четырьмя факторами с двумя уровнями. За нулевой вариант брали значения рассматриваемых факторов, соответствующие значениям по ГОСТ 30438: .

Установили факторы, которые влияли на процесс извлечения никотина из кембриджского фильтра с осажденным влажным конденсатом (аэрозолем), а значит, и на результат определения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна/бестабачной смеси для нагревания. Это следующие факторы:

- X_1 – объём 2 н H_2SO_4 , мл., добавляемый в колбу перегонного аппарата при перегонке с паром, при добавлении в колбу для сбора дистиллята и используемое в приготовлении контрольного раствора для работы на спектрофотометре при определении оптической плотности дистиллята;
- X_2 – объём 8-н $NaOH$ (мл), используемое при работе перегонного аппарата паром;
- X_3 – объём C_3H_8O (мл), добавляемый в колбу для растворения влажного конденсата из кембридж-фильтра (CFP) перед взбалтыванием на лабораторном шейкере;
- X_4 – время работы лабораторного шейкера.
- y – содержание никотина в аэрозоле в результате анализа являлось выходным параметром процесса.

Дальнейшие исследования проводили по плану 2^4 полного факторного эксперимента (ПФЭ) с опытным образцом табака для кальяна, изготовленного в лабораторных условиях по разработанной ранее технологии и рецептуре в четырёх повторениях.

В таблице 1 представлена матрица планирования полного факторного эксперимента (ПФЭ) по плану 2^4 и результаты исследований.

Матрица полного факторного эксперимента по плану 2^4 и результаты исследований

№ эксперимента	Изучаемые факторы				Содержание никотина в аэрозоле, мг			
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4
1	-1	-1	-1	-1	1,1210	2,4672	2,0470	0,5238
2	+1	-1	-1	-1	0,3813	0,2205	0,5192	0,3170
3	-1	+1	-1	-1	1,6918	1,9664	1,7979	1,6678
4	+1	+1	-1	-1	1,9701	2,2742	2,1132	2,0050
5	-1	-1	+1	-1	3,1500	2,1680	1,6572	1,9297
6	+1	-1	+1	-1	3,0610	0,5529	0,2724	0,4119
7	-1	+1	+1	-1	0,9800	1,5437	1,0836	1,2176
8	+1	+1	+1	-1	2,5578	1,5816	1,4881	2,0772
9	-1	-1	-1	+1	0,5867	2,2513	1,6180	0,5507
10	+1	-1	-1	+1	0,5100	0,2895	0,3141	0,3247
11	-1	+1	-1	+1	1,4840	0,6800	0,1994	1,2451
12	+1	+1	-1	+1	1,2727	2,3219	1,5943	2,9227
13	-1	-1	+1	+1	1,8653	1,9185	1,4945	1,4000
14	+1	-1	+1	+1	0,3216	0,2913	0,2876	0,4730
15	-1	+1	+1	+1	1,6270	1,2978	1,6156	1,2877
16	+1	+1	+1	+1	2,0356	1,9637	1,8086	1,7178

- - значение нижнего уровня фактора;

+ - значение верхнего уровня фактора;

Серый цвет ячеек таблицы показывают, предположительно, сомнительные результаты.

Анализ результатов проведенного полного факторного эксперимента показал, что некоторые значения сильно отличаются по абсолютной величине от остальных, поэтому эти результаты считали за промахи. За промахи принимали максимальные или минимальные значения в числовом ряду выборки. Для проверки предположения сомнительных результатов (промахов) их временно исключали из выборки, и по оставшимся значениям выходной величины (содержание никотина в аэрозоле) проводили проверку.

Для этого определяли среднее выборочное \bar{y} и оценку выборочной дисперсии S^2 , затем рассчитывали критерий Стьюдента $t_{расч.}$. По уровню значимости $q=0,05$ и по числу степеней свободы $f=n-1$, равное 3, так как опыт повторяли (n) 4 раза. Из таблицы распределения Стьюдента находили $t_{табл.}$. Если $t_{расч.} > t_{табл.}$, то сомнительный являлся промахом и исключался из выборки. Результаты, которые исключили из выборки в таблице 1 выделены жирным.

Матрица планирования полного факторного эксперимента в абсолютных значениях и средними содержаниями никотина в образцах, представлена в таблице 2.

Матрица планирования полного факторного эксперимента
в абсолютных значениях

№	Изучаемые факторы				Абсолютные величины факторов				Средние значения содержания никотина в аэрозоле
					Параметры процесса				
					перегонки		извлечения влажного конденсата из CFP		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	объём 2н H ₂ SO ₄ , мл	объём 8н NaOH, мл	объём пропанола (C ₃ H ₈ O), мл	время работы шейкера мин	У _{ср}
1	-1	-1	-1	-1	5	3	45	15	1,5398
2	+1	-1	-1	-1	15	3	45	15	0,3595
3	-1	+1	-1	-1	5	7	45	15	1,7810
4	+1	+1	-1	-1	15	7	45	15	2,0906
5	-1	-1	+1	-1	5	3	55	15	1,9183
6	+1	-1	+1	-1	15	3	55	15	0,4124
7	-1	+1	+1	-1	5	7	55	15	1,2062
8	+1	+1	+1	-1	15	7	55	15	1,9262
9	-1	-1	-1	+1	5	3	45	25	1,2517
10	+1	-1	-1	+1	15	3	45	25	0,3596
11	-1	+1	-1	+1	5	7	45	25	0,9021
12	+1	+1	-1	+1	15	7	45	25	2,0279
13	-1	-1	+1	+1	5	3	55	25	1,6696
14	+1	-1	+1	+1	15	3	55	25	0,3434
15	-1	+1	+1	+1	5	7	55	25	1,4570
16	+1	+1	+1	+1	15	7	55	25	1,8814

Уравнение регрессии, полученное путём подстановки рассчитанных коэффициентов регрессии, имеет вид:

$$Y = 1,3108 - 0,1549x_1 + 0,3419x_2 + 0,4711x_{1,2} \quad (1)$$

При проверке полученного уравнения регрессии в кодированных переменных на адекватность по критерию Фишера, для определения расчётного значения критерия ($F_{\text{расч}}$), необходимо рассчитать остаточную дисперсию $S^2_{\text{ост}}$.

Остаточную дисперсию $S^2_{\text{ост}}$ вычисляем по формуле (2):

$$S^2_{\text{ост}} = \frac{m}{n-r} \sum_{j=1}^n (\tilde{y}_j - \bar{y}_j)^2, \quad (2)$$

где n – число экспериментов;

M – число опытов в каждом эксперименте;

R – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

\tilde{y}_j – значение изучаемого параметра, вычисленное по уравнению регрессии со значимыми коэффициентами для j-ого эксперимента.

\bar{y}_j – среднее выборочное значение наблюдений для j-ого эксперимента.

Табличное значение критерия $F_{\text{табл}}$ находим из таблиц критических точек распределения Фишера по заданному уровню α и по соответствующим степеням свободы $f_1=n-r$ и $f_2= n(m-1)$, соответственно, $F_{\text{табл}} = 1,98$. Расчётное

значение критерия Фишера ($F_{\text{расч}} = 1,17$).

$F_{\text{расч}} = 1,17 < F_{\text{табл}} = 1,98$, следовательно, уравнение регрессии адекватно.

В результате исследований получили адекватную математическую модель - линейное уравнение регрессии в кодированных переменных.

Линейное уравнение регрессии показывает, что значимое влияние на результат определения никотина оказывают применяемые параметры процесса перегонки (объем серной кислоты H_2SO_4 , 2н раствор и объем натрия гидроокиси NaOH , 8н раствор) и их взаимное влияние. Влияние параметров процесса извлечения влажного конденсата из СФР (объем экстрагирующего раствора 2-пропанола (изопропанол, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) и время работы лабораторного шейкера) незначительно.

Изучено влияние парных взаимодействий различных факторов на определение содержания никотина в аэрозоле опытного образца табака для кальяна.

Установлено, что максимальное определение содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна наблюдается в эксперименте № 4 и составляет 2,0906 мг при следующих значениях исследуемых факторов: 15 мл H_2SO_4 , 2н раствор; 7 мл NaOH , 8н раствор; 45 мл $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ и 15 мин работы шейкера (встряхивание), которые можно считать наиболее эффективными для данного полного факторного эксперимента.

В результате анализа полученных экспериментальных данных, установлены оптимальные параметры извлечения никотина из влажного конденсата аэрозоля табака для кальяна/бестабачной смеси для нагревания, собранного на СФР-фильтр, для последующего определения с помощью спектрофотометра (таблица 3)

Таблица 3

Оптимальные параметры извлечения никотина из влажного конденсата аэрозоля, генерируемого кальянным продуктом, для анализа спектрофотометрическим методом

Параметры испытания			
Объем реагента, см ³			Лабораторный шейкер
H_2SO_4 , 2н раствор	NaOH , 8н раствор	экстрагирующий раствор 2- пропанола ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)	время встряхивания, мин
10	5	50	20

В ходе исследования, проведена апробация метода определения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна и бестабачной смеси для нагревания, приобретенных в торговой сети, полученных в соответствии с ГОСТ 30438 и по установленным условиям проведения анализа, при которых получены максимальные значения содержания никотина в аэрозоле табака для кальяна/бестабачной смеси для нагревания спектрофотометрическим методом. Экспериментальные данные представлены в таблице 4.

Экспериментальные данные по содержанию никотина в аэрозоле в табаке для
кальяна и бестаbachной смеси для нагревания

Наименование изделия	Содержание никотина		
	в кальянном продукте, %	в аэрозоле кальянной продукции, мг	
		ГОСТ 30438	по эффективным параметрам матрицы
Табак для кальяна Black Burn с ароматом «ледяное зелёное яблоко»	0,45	2,04	1,90
Опытный образец табака для кальяна	0,17	2,75	2,09
Бестаbachная смесь для нагревания Chabacco strong с ароматом «лемонграсс»	0,24	2,36	2,17

Содержание никотина в кальянных смесях составляет (0,17 – 0,45) %. Максимальное содержание никотина в аэрозоле, определённое с применением методики в соответствии с ГОСТ 30438, составило 2,75 мг в опытном образце табака для кальяна; минимальное содержание (2,04 мг) установлено в коммерческом образце Black Burn. Зависимость между показателями содержания никотина в кальянных продуктах и в аэрозоле этих же изделий не выявлена. При определении содержания никотина в аэрозоле с использованием установленных эффективных параметров матрицы испытаний, получены следующие результаты: определение содержания никотина ниже на (6,7 - 8,1) %, чем по методике в соответствии с ГОСТ 30438. Данная методика рекомендуется производственным лабораториям и научным центрам для обеспечения научных и экспертных исследований.

Литература

1. Доклад седьмой сессии Конференции Сторон Рамочной конвенции ВОЗ по борьбе против табака. FCTC, Дели, Индия, 7–12 ноября 2016г. URL: https://www.who.int/fctc/cop/cop7/COP7_REPORT_RU_Final.pdf (дата обращения 01.02.2024).
2. Belushkin M., Jaccard G., Rondylis A. Consideration for comparative tobacco product assessments based on smoke constituent yields //Regul. Toxicol. Pharmacol. 2015. Vol. 73 (1). P.3 105-113.
3. Бубнов Е.А. Влияние различных факторов на формирование качества курительного изделия для кальяна: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2009. 22с
4. Жабенцова О.А. Совершенствование технологии табака пониженной токсичности для кальяна: авторефер. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2015. 24с.
5. ГОСТ 30438-2003 (ISO 3400:1997). Сигареты. Определение содержания алкалоидов в конденсате дыма. Спектрометрический метод. Введ. 2005-01- 01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200039974> (дата обращения 08.09.2021 г).

6. Coresta Recommended method (CRM) 12 Determination of alkaloids in cigarette smoke condensates.

7. Патент № 212802 U1(РФ), МПК А24F 1/30. Устройство для сбора влажного конденсата дыма кальяна / Е.А. Бубнов, С.В. Гвоздецкая; № 2022102274: заявл. 31.01.2022: опубл. 09.08.2022 заявитель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт табака, махорки и табачных изделий». URL: <https://patents.google.com/patent/RU212802U1/ru> (дата обращения 22.02.23).