

**Бубнова Н.Н., Шкидюк М.В.**

## **ГЕНЕРАЦИЯ И СБОР АЭРОЗОЛЯ ТАБАКА ДЛЯ КАЛЬЯНА**

Бубнова Наталья Николаевна, аспирант, научный сотрудник лаборатории технологии производства табачных изделий

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

E-mail: strekoza242@yandex.ru

Шкидюк Марина Владимировна, старший научный сотрудник лаборатории технологии производства табачных изделий

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

E-mail: tabak.technolog@rambler.ru

*Качественные характеристики аэрозоля табака для кальяна определяются функциональным назначением и зависят от компонентного состава табачной смеси и используемого угля.*

*Цель исследований заключается в разработке методологии комплексной оценки табака для кальяна на основе современных методов контроля качества продукции и включает этапы:*

- мониторинг исследований по определению компонентного состава кальянной смеси и продуцируемого аэрозоля;*
- анализ режимов тестирования кальянной смеси и разработка протокола генерации аэрозоля;*
- разработка метода сбора аэрозоля на лабораторной курительной машине;*
- количественный анализ токсических аналитов методом ВЭЖХ МС/МС.*

*Разработаны методики машинной генерации и сбора аэрозоля табака для кальяна с учетом низких концентраций анализируемых токсических веществ.*

*Обоснована целесообразность использования метода ВЭЖХ МС/МС для определения в аэрозоле табака для кальяна количественного содержания:*

- карбонильных соединений (формальдегид, ацетальдегид, акролеин) детектированием на электроспреевом источнике в режиме отрицательной полярности*
- табачных специфических нитрозоаминов (NNN и NNK) детектированием на электроспреевом источнике в режиме положительной полярности,*

*При проведении исследований использовано лабораторное и аналитическое оборудование: пятиканальная линейная курительная машина CERULEAN SM 405; жидкостной хроматограф Thermo Scientific Dionex UltiMate 3000 и масс-спектро-метр TSQ Quantiva.*

*Получение экспериментальных данных по количественному определению компонентного состава аэрозоля, продуцируемого табаком для кальяна с использованием кальянных систем, актуально для оценки токсических характеристик продукта.*

**Ключевые слова:** *табак для кальяна, аэрозоль, токсичность, карбонильные соединения, формальдегид, акролеин, ацетальдегид, монооксид углерода, никотин,*

табачные специфичные нитрозамины, нитрозонорникотин, 4-(N-метил-N-нитрозамино)-1-(3-пиридил)-1-бутанон.



Для цитирования: Бубнова Н.Н., Шкидюк М.В. Генерация и сбор аэро-золя табака для кальяна // Новые технологии. 2020. Вып. 2(52). С. 20-28. DOI: 10.24411/2072-0920-2020-10202.

**Bubnova N.N., Shkidyuk M.V.**

## **GENERATION AND COLLECTION OF TOBACCO AEROSOL FOR SHISHA**

Bubnova Natalya Nikolaevna, a post graduate student, a researcher at the Laboratory for Tobacco production technology

Federal State Budget Scientific Institution «All-Russian Research Institute of Tobacco, Makhorka and Tobacco Products», Russia

E-mail: strekoza242@yandex.ru

Shkidyuk Marina Vladimirovna, a senior researcher, Laboratory of Tobacco Production Technology

Federal State Budget Scientific Institution «All-Russian Research Institute of Tobacco, Makhorka and Tobacco Products», Russia

E-mail: tabak.technolog@rambler.ru

*Qualitative characteristics of tobacco aerosol for shisha are determined by the functional purpose and depend on the component composition of the tobacco mixture and the coal used.*

*The purpose of the research is to develop a methodology for the comprehensive assessment of tobacco for shisha based on modern methods of product quality control and includes the following steps:*

- monitoring of the studies to determine the component composition of the hookah mixture and the aerosol produced;*
- analysis of hookah mixture testing modes and development of an aerosol generation protocol;*
- development of a method for collecting aerosol on a laboratory smoking machine;*
- quantitative analysis of toxic analytes by HPLC MS / MS method.*

*Methods have been developed for the machine generation and collection of tobacco aerosol for hookah, taking into account low concentrations of the analyzed toxic substances.*

*The expediency of using the HPLC MS / MS method to determine the quantity of the following substances in tobacco aerosol for shisha has been substantiated:*

- carbonyl compounds (formaldehyde, acetaldehyde, acrolein) by detection on an electrospray source in the negative polarity mode*
- tobacco specific nitrosoamines (NNN and NNK) by detection on an electrospray source in the positive polarity mode.*

*During the research laboratory and analytical equipment was used: a five-channel linear CERULEAN SM 405 smoking machine; Thermo Scientific Dionex UltiMate 3000 liquid chromatograph and TSQ Quantiva mass spectrometer.*

*Obtaining experimental data on the quantitative determination of the component composition of the aerosol produced by tobacco for shisha using hookah systems is relevant for assessing toxic characteristics of the product.*

**Key words:** *shisha tobacco, aerosol, toxicity, carbonyl compounds, formaldehyde, acrolein, acetaldehyde, carbon monoxide, nicotine, tobacco specific nitrosamines, nitrosonornicotine, 4-(N-methyl-N-nitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone.*

**For citation:** Bubnova N.N., Shkiduyuk M.V. Generation and collection of tobacco aerosol for shisha // *Novye tehnologii.* 2020. Issue 2(52). P. 20-28. DOI: 10.24411/2072-0920-2020-10202.

«Табак для кальяна» – вид курительного табачного изделия, предназначенного для курения с использованием кальяна и состоящего из смеси резаного или рваного сырья с добавлением или без добавления ингредиентов [1].

Согласно статистическим данным Европейского института социологических исследований, ежедневно курят кальян около 100 миллионов человек во всем мире [2]. Согласно результатам совместных исследований Global Adult Tobacco Survey (GATS) и Министерства здравоохранения и социального развития РФ, в России постоянных потребителей кальяна свыше 4 млн. человек старше 18 лет [3].

Основные компоненты, входящие в состав табака для кальяна [1], можно условно разделить на растворимую часть (углеводсодержащие вещества, ароматизатор, глицерин и пропиленгликоль) и нерастворимую часть (табачное сырье).

В ФГБНУ ВНИИГТИ проводится разработка методологии комплексной оценки табака для кальяна [1]. Для проведения исследований табачного продукта разработаны следующие документы:

- М-01-2015 «Методика дегустационной оценки смеси для кальяна»;
- МВИ-07-2009 «Методика определения органолептических показателей для кальяна»;
- МИ №016-01.00281-2013-2019 «Методика измерений массовой доли нерастворимой части в табаке для кальяна»;
- М 04-2009 «Методика определения содержания монооксида углерода в дыме кальяна»;
- патент №2595978 «Способ снижения токсичности табака для кальяна», патент №2595995 «Способ снижения токсичности табака для кальяна», патент №2595986 «Способ гидротермической обработки табака с целью снижения содержания никотина в табаке для кальяна».

Специфика потребления данного вида табачного продукта – получение высокодисперсного аэрозоля, физиологическая крепость которого определяется, в основном, содержанием никотина в кальянной смеси [4]. Аэрозоль генерируется в результате прямого воздействия тепла от тлеющего угля непосредственного на кальянную смесь.

Аэрозоль, продуцируемый табаком для кальяна [1], содержит:

- компоненты, переходящие из табачного сырья (металлы, никотин, табачные специфические нитрозамины TSNA);
- компоненты, синтезирующиеся при нагреве угля (CO);
- компоненты, которые и переносятся и синтезируются (карбонильные соединения, полиароматические углеводороды).

Системных научных исследований продукта «Табак для кальяна» [1], его компонентного состава и химического состава продуцируемого аэрозоля не проводилось [5].

Опубликованные данные о содержании токсичных веществ в аэрозоле относятся к определенным сочетаниям угля и табачного продукта, проводились по различным протоколам тестирования и с использованием различной конструкции кальяна, поэтому, данные о содержании токсичных веществ значительно варьируются [6].

Оценка токсикологического риска аэрозоля, продуцируемого табаком для кальяна, должна учитывать как потенциальные опасности, связанные с ингредиентным составом (табак), так и с процессом термического разложения компонентов смеси в результате нагрева.

Мониторинг исследований позволяет сделать вывод: в течение сеанса курения кальяна, курильщик вдыхает различное количество токсичных веществ – эквивалент от менее одной до десятков сигарет, в зависимости от конкретного токсичного вещества [6]. Кроме того, имеются различия в количественном составе аэрозоля табака для кальяна и дыма традиционных сигарет: повышенное содержание СО и более низкое содержание никотина и TSNA для кальяна [6].

Для исследования образцов табачного продукта в ФГБНУ ВНИИТТИ применяется лабораторное и аналитическое оборудование:

- кальянные системы (КС) DSN (длина шахты 500 мм, диаметр 13 мм, объем колбы 1000 мл), чаша Фанел с калаудом Альфа;
- линейная курительная машина CERULEAN SM 405;
- жидкостной хроматограф Thermo Scientific Dionex UltiMate 3000 и масс-спектрометр TSQ Quantiva [4].

Объектами для исследований служили образцы табака для кальяна торговых марок: Fumari, Tangiers, Element, Spectrum, Nakhla Тобакко. Для генерации аэрозоля использовали натуральный кокосовый уголь Big (Индонезия).

Цель исследований: разработка методологии комплексной оценки продукта «Табак для кальяна» [1], включающая методы пробоподготовки и инструментальный анализ исследуемых компонентов.

Задачи исследований этапа:

- разработка метода машинной генерации аэрозоля табака для кальяна;
- разработка методики сбора газовой фазы аэрозоля для количественного определения карбонильных соединений (формальдегид, ацетальдегид, акролеин);
- разработка методики сбора твердо-жидкой фазы аэрозоля для количественного определения нитрозоаминов (NNN и NNK).

#### **Результаты исследований**

Конференция Сторон Рамочной Конвенции ВОЗ по борьбе против табака предлагает: «необходимы дальнейшие исследования, чтобы определить, могут ли существующие методы Сети табачных лабораторий ВОЗ (TabLabNet) по определению продуктов, выделяемых сигаретами, использоваться для тестирования продуктов, выделяемых кальяном» [6].

Определение продуктов разложения компонентов, используемых в высоких концентрациях (глицерин, пропиленгликоль, сахара), при соответствующих условиях нагрева и испарения, будет способствовать оценке токсических свойств при ингаляционном воздействии [7].

Особый интерес в аэрозоле табака для кальяна представляют:

- карбонильные соединения. Формальдегид и ацетальдегида, как потенциальные канцерогены, образуются в результате термического разложения компонентов табака/табачной смеси, и, вызывают воспаление кровеносных сосудов. Акролеин образуется при нагреве глицерина и вызывает повреждение легких;

- табачные специфические нитрозамины (TSNA): нитрозонорникотин (NNN) и 4-(N-метил-N-нитрозамино-)-1-(3-пиридил-)-1-бутанона (NNK) в виду их высокой токсичности. TSNA, присутствующие непосредственно в самом табаке, переходят в аэрозоль в результате дистилляции или пиросинтеза при температурах от 200°C до 400°C. ВОЗ позиционирует TSNA как соединения, отрицательно влияющие на здоровье человека из-за высокой токсичности: NNN и NNK классифицируются как группа IARC 1-канцерогены [8].

Первый этап методологии комплексной оценки табака для кальяна включает процесс генерации и сбор аэрозоля.

Стандартные протоколы генерации и сбора дыма сигарет не подходит для тестирования аэрозоля, продуцируемого табаком для кальяна (табл. 1). Для получения аэрозоля табака для кальяна с целью анализа, может применяться бейрутский метод машинной генерации, поскольку топография курения кальяна характеризуется значительным объемом и количеством затяжек [6]. Данный метод продуцирует максимальное количество компонентов в аэрозоль, однако, на лабораторной машине линейного типа установить требуемый объем затяжки (500 мл) представляется невозможным.

Таблица 1 - Режим тестирования табачных продуктов

Вид	Параметры тестирования				
	Объем затяжки, мл	Продолжительность затяжки, сек	Пауза между затяжками, сек	Число затяжек	Профиль затяжки
Табак для кальяна *	Режим экспериментальный				
	350±0,5	4±0,05	15±0,5	100	прямоугольный
Сигареты	ГОСТ ISO 3308-2015				
	35±0,3	2±0,05	60±0,5	-	колокол
Табак для кальяна**	Режим EMBL				
	500±0,5	4±0,05	30±0,5		прямоугольный
Жидкости для СДН	ISO 20768:2018				
	55±0,3	3±0,05	30±0,5	-	прямоугольный

\* навеска табака для кальяна составляла 15 г.

\*\* электрический нагрев при  $t = 270^{\circ}\text{C}$

При проведении исследований в лаборатории технологии производства табачных изделий, генерация аэрозоля проводится на лабораторной пятиканальной курительной машине Cerulean SM 405. Для этого, был разработан специальный адаптер для одновременного подключения KC DSN к каналам курительной машины.

В таблице 1 представлены параметры тестирования табачных изделий для сбора аэрозоля.

В дальнейших исследованиях, для сбора аэрозоля использовали экспериментальный режим генерации, как оптимальный для тестирования на курительной машине CERULEAN SM 405.

Пробоподготовка для определения токсических компонентов аэрозоля включает этапы отдельного сбора газовой и твердожидкой фазы.

Газовая фаза аэрозоля собирается в систему (ловушку) из 15 барбатов, подключенных одновременно к пяти каналам курительной машины: два барбата для улавливания компонентов содержат раствор 2,4 – Динитрофенилгидразина (DNPH), один – пустой. Система обеспечивает количественный сбор газовой фазы аэрозоля при температуре  $22\pm 2^\circ\text{C}$ . После сбора аэрозоля и поглощения DNPH-раствором [4], добавляется раствор пиридина. Аэрозольный экстракт устанавливается в пробирках Agilent и анализируется на ВЭЖХ с МС-МС детектированием на электроспревом источнике в режиме отрицательных масс.

Сбор твердожидкой фазы никотинсодержащего аэрозоля табака для кальяна [1] проводится для количественного определения нитрозоаминов (TSNA) на основе валидации CRM №72 «Determination of tobacco-specific nitrosamines in smokeless tobacco products by LC-MS/MS» [9]. Кальянная система (КС) с табаком для кальяна с помощью специального адаптера подсоединена к ловушке с кембриджским фильтром CFP (Cambridge Filter Pad) диаметром 92 мм. Компоненты твердожидкой фазы, собранные на CFP, экстрагируются. Аэрозольный экстракт фильтруется и помещается в LC-пробирки, которые устанавливаются в хроматограф UHPLC Dionex UltiMate 3000. Для дальнейшей работы по количественному определению нитрозоаминов в аэрозоле табака для кальяна [1] используется инструментальный анализ на масс-спектрометре TSQ Quantiva. Высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ МС/МС) обеспечивает высокую чувствительность, что необходимо при количественном определении табачных специфических нитрозоаминов (NNN и NNK) детектированием на электроспревом источнике в режиме положительной полярности.

Протокол тестирования табака для кальяна и разработанные методики отдельного сбора газовой и твердожидкой фазы аэрозоля, будут использованы в дальнейших исследованиях при оценке токсикологического риска продукта.

## ВЫВОДЫ

Разработка методик генерации и сбора газовой / твердо-жидкой фазы аэрозоля табака для кальяна, позволит, при проведении дальнейших исследований, определить содержание карбонильных соединений и табачных специфических нитрозоаминов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией.

Дальнейшие исследования направлены на получение экспериментальных данных по количественному содержанию токсических компонентов в аэрозоле табака для кальяна.

## *Литература:*

1. Технический регламент Таможенного союза «Технический регламент на табачную продукцию» (ТР ТС 035/2014) [Электронный ресурс]. URL: <http://standartgost.ru/gTP>
2. <http://www.ural.ru/news/press/2016/09/11/news-144055.html> (дата обращения 13.02.2020).
3. Global Adult Tobacco Survey (GATS) [Электронный ресурс]. URL: <https://fsmj.ru/download/18/07.pdf> (дата обращения 3.03.2020).
4. Компонентный состав табака для кальяна / Матюхина Н.Н. [и др.] // Новые технологии. 2019. Вып. 1. С. 116-132.

5. Миргородская А.Г., Шкидюк М.В. Мониторинговые исследования миро-вого и российского рынка электронных курительных систем // Новые технологии. 2019. Вып. 3. С. 49-56.

6. КС Рамочной конвенции ВОЗ по борьбе против табака [Электронный ресурс]. Седьмая сессия (Дели, Индия, 7-12 ноября 2016 г.). URL: [https://www.who.int/fctc/cop/cop7/FCTC\\_COP\\_7\\_9\\_RU.pdf](https://www.who.int/fctc/cop/cop7/FCTC_COP_7_9_RU.pdf)

7. Kim H.J., Shin H.S. Determination of tobacco-specific nitrosamines in replacement liquids of electronic cigarettes by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Journal of Chromatography A. 2013. Vol. 1291. P. 48-55.

8. [http://www.who.int/fctc/cop/sessions /cop8/FCTC \\_COP8\(22\)\\_RU.pdf](http://www.who.int/fctc/cop/sessions/cop8/FCTC_COP8(22)_RU.pdf) (дата обращения 14.02.2020).

9. CORESTA RECOMMENDED METHOD N 72 «Determination of tobacco-specific nitrosamines in smokeless tobacco products by LC-MS/MS»

#### ***Literature:***

1. Technical regulations of the Customs Union «Technical regulations for tobacco products» (TR CU 035/2014) [Electronic resource]. URL: <http://standartgost.ru/gTP>

2. <http://www.ural.ru/news/press/2016/09/11/news-144055.html> (access date: 13.02.2020).

3. Global Adult Tobacco Survey (GATS) [Electronic resource]. URL: <https://fsmj.ru/download/18/07.pdf> (access date 03.03.2020).

4. The component composition of shisha tobacco / Matyukhina N.N. [et al.] // Novye Tehnologii. 2019. Issue 1. P. 116-132.

5. Mirgorodskaya A.G., Shkidyuk M.V. Monitoring studies of the global and Russian market of electronic smoking systems // New Technologies. 2019. Issue 3. P. 49-56.

6. COP of the WHO Framework Convention on Tobacco Control [Electronic resource]. Seventh Session (Delhi, India, November 7-12, 2016). URL: [https://www.who.int/fctc/cop/cop7/FCTC\\_COP\\_7\\_9\\_RU.pdf](https://www.who.int/fctc/cop/cop7/FCTC_COP_7_9_RU.pdf).

7. Kim H.J., Shin H.S. Determination of tobacco-specific nitrosamines in replacement liquids of electronic cigarettes by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Journal of Chromatography A. 2013. Vol. 1291. P. 48-55.

8. [Http://www.who.int/fctc/cop/sessions / cop8 / FCTC\\_COP8 \(22\) \\_EN.pdf](http://www.who.int/fctc/cop/sessions/cop8/FCTC_COP8(22)_EN.pdf) (access date: 14.02.2020).

9. CORESTA RECOMMENDED METHOD N 72 «Determination of tobacco-specific nitrosamines in smokeless tobacco products by LC-MS / MS».