

**ΔΙΑΧΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΙΣ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ****Ε. Ζέρβας<sup>1,2,\*</sup>, Ν. Ματσούκη<sup>1,2</sup>, Θ. Ιωαννίδης<sup>2</sup>, Π. Κατσαούνου<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, ΕΑΠ, Πάτρα, Ελλάδα<sup>2</sup>Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ελλάδα<sup>3</sup>Ιατρική Σχολή, ΕΚΠΑ, Αθήνα, Ελλάδα(\*[zervas@eap.gr](mailto:zervas@eap.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το ηλεκτρονικό τσιγάρο έχει διαφημιστεί ως ένα καπνικό προϊόν που δεν παράγει ενώσεις βλαβερές για την υγεία, καθώς θεωρείται ότι ο ατμός του περιέχει μόνο τα υγρά συστατικά που έχουν εξαερωθεί. Όμως, πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι στον ατμό μπορεί να βρεθούν σωματίδια, καρβονυλικές ενώσεις, άλλα συστατικά, καθώς και μέταλλα. Τα μέταλλα αυτά προέρχονται από την μεταλλική αντίσταση που χρησιμοποιείται για την εξαέρωση των υγρών του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

Σε αυτή την εργασία μελετάται η επίδραση των υγρών του ηλεκτρονικού τσιγάρου στην διάχυση των μετάλλων από την μεταλλική αντίσταση στα υγρά. Για το σκοπό αυτό, μία ποσότητα υγρών έχει τοποθετηθεί σε μία αποστακτική στήλη μαζί με 2 διαφορετικές αντιστάσεις και θερμαίνεται για μία ώρα. Καθαρή γλυκερίνη, προπυλενογλυκόλη, ένα μίγμα τους 50%/50% καθώς και μίγμα με νερό (33.3/33.3/33.3%) έχουν χρησιμοποιηθεί. Σε κάθε υγρό έχουν χρησιμοποιηθεί 3 συγκεντρώσεις νικοτίνης (0, 0.4 και 0.8%) και τρεις παροχές αέρα (0, 0.5 και 1λίτρο/λεπτό). Στο τέλος του πειράματος, τα υγρά αναλύθηκαν με X-Ray Fluorescence για να βρεθεί η περιεκτικότητα σε μέταλλα.

Σίδηρος, νικέλιο, χαλκός, ψευδάργυρος και μόλυβδος βρέθηκαν στα υγρά. Για τη διάχυση κάθε μετάλλου υπάρχει ισχυρή επίδραση της σύστασης του υγρού, της συγκέντρωσης νικοτίνης, της παροχής αέρα και της θερμοκρασίας βρασμού.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα ηλεκτρονικά τσιγάρα παράγουν ατμό ο οποίος εισπνέεται από το χρήστη μόλις αυτός πατήσει ένα κουμπί θερμαίνοντας με μια μεταλλική αντίσταση το υγρό που περιέχεται. Το υγρό αποτελείται από γλυκερίνη, προπυλενογλυκόλη, νικοτίνη και αρώματα, ενώ οι αντιστάσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι κατασκευασμένες είτε από σίδηρο, χρώμιο και αλουμίνιο, είτε από νικέλιο και χρώμιο<sup>[1]</sup>. Αρκετοί ερευνητές διαπίστωσαν την ύπαρξη μετάλλων στις εκπομπές των ηλεκτρονικών τσιγάρων<sup>[2-4]</sup>. Τα εισπνεόμενα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά, ωστόσο η τοξικότητα εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, την εισπνεόμενη συγκέντρωση και την διάρκεια χρήσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

Έχει προταθεί ότι τα μέταλλα μεταφέρονται από την συσκευή στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων και μετέπειτα στους ατμούς έχοντας ως κύρια πηγή την μεταλλική αντίσταση, χωρίς βέβαια να αποκλείεται η πιθανή συνεισφορά και άλλων τμημάτων της συσκευής<sup>[1,5]</sup>. Η συγκέντρωση των μετάλλων εξαρτάται από το υλικό της αντίστασης, ενώ άλλοι παράμετροι που αναμένεται να επηρεάζουν είναι η σύσταση των υγρών, η τάση του ρεύματος της συσκευής, η παλαιότητα της καθώς επίσης η θερμοκρασία και η παροχή αέρα<sup>[1]</sup>.

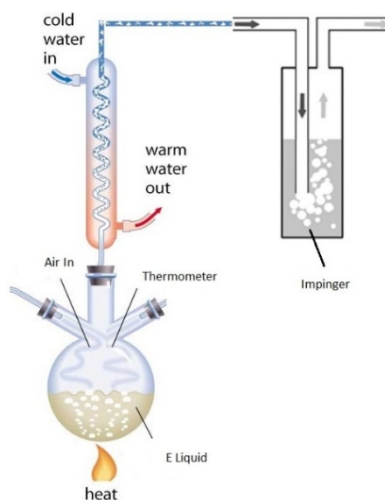
Στην βιβλιογραφία αναφέρεται η παρουσία μετάλλων όπως Ni, Cd, Pb, Cr κλπ τόσο στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων όσο και στους παραγόμενους ατμούς<sup>[6-7]</sup>. Σε μετρήσεις που διεξάχθηκαν σε τρία διαφορετικά μέρη της συσκευής (υγρά αναπλήρωσης, δεξαμενή υγρού και ατμός) οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων σε μg/kg είναι: Al (9.25-35.1), Cr (<0.5-69.5), Cu (<1.0-1410),

Fe (13.4-707), Mn (<1.0-41.1), Ni (<1.0-397), Pb (0.319-189), Sn (0.555-63.0) and Zn (8.24-1550)<sup>[1]</sup>. Η σύσταση των υγρών των ηλεκτρονικών τσιγάρων είναι μια βασική παράμετρος που επηρεάζει την εκπομπή των μετάλλων, καθώς τα διαφορετικά συστατικά των υγρών αντιδρούν με διαφορετικό τρόπο με τα μεταλλικά στοιχεία της συσκευής. Η ροή του αέρα αποτελεί μία ακόμα σημαντική παράμετρο καθώς ο αέρας συμβάλλει στην οξείδωση των υγρών σε ενδιάμεσα προϊόντα, ενώ επίσης επιδρά και η περιεκτικότητα σε νικοτίνη, καθώς αυτή αντιδρά με τα μέταλλα. Επιπλέον έρευνα κρίνεται αναγκαία, καθώς δεν έχει δημοσιευτεί μέχρι σήμερα παραμετρική ανάλυση για την επίδραση των παραπάνω παραγόντων στις εκπομπές των μετάλλων.

Το πρώτο βήμα της παρούσας εργασίας είναι να προσδιοριστεί με παραμετρική ανάλυση ο τρόπος που αντιδρούν τα μέταλλα με τα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων και το δεύτερο η εφαρμογή των ευρημάτων αυτών στην επίδραση της σύστασης των υγρών στην εκπομπή μετάλλων στους ατμούς των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στο πρώτο βήμα και μελετά την διάχυση των μετάλλων από τις μεταλλικές αντιστάσεις στα υγρά.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1). Τέσσερα διαφορετικά υγρά: καθαρή γλυκερίνη (G), προπυλενογλυκόλη (PG), ένα μίγμα τους 50%/50% (PG/G) καθώς και μίγμα με νερό (33.3/33.3/33.3%, PG/G/H<sub>2</sub>O) θερμάνθηκαν μέχρι βρασμού για μία ώρα. Για κάθε υγρό πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά πειράματα για 3 διαφορετικές περιεκτικότητες σε νικοτίνη (0.0%, 0.4% και 0.8%) και για κάθε περιεκτικότητα σε νικοτίνη διεξάχθηκαν πειράματα με τρεις διαφορετικές παροχές αέρα (0, 0.5 και 1.0 L/min).



**Σχήμα 1.** Πειραματική διάταξη

Επίσης προκειμένου να προσδιοριστεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν πέντε ίδιες δοκιμές σε υγρό μίγμα PG/G/H<sub>2</sub>O και παροχή αέρα 0.5 L/min.

Μετά το τέλος του βρασμού τα υγρά αναλύθηκαν με X-Ray Fluorescence (Bruker S2 Picofox) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων. Η μέθοδος έχει όριο ανίχνευσης μικρότερο από 2pg Ni.

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

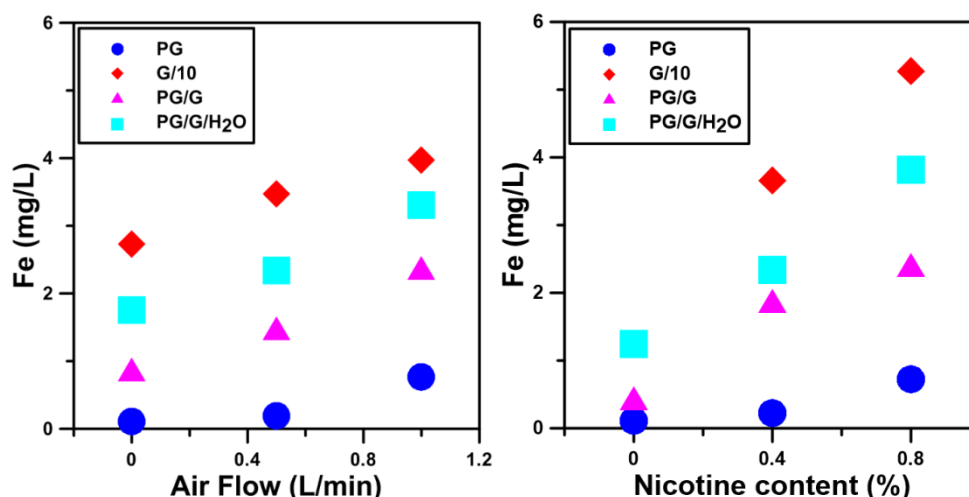
Η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Fe στα υγρά βρέθηκε RSD<20% ενώ ακόμα πιο χαμηλές τιμές RSD υπολογίστηκαν για άλλα μέταλλα, επομένως η διαδικασία κρίνεται επαναλήψιμη και τα αποτελέσματα αξιόπιστα.

Τα μέταλλα Fe, Ni, Cu, Zn και Pb ανιχνεύτηκαν στα υγρά σε συγκεντρώσεις που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Επίσης ανιχνεύτηκαν τα στοιχεία: Cr, Ca, K, Sr, Ti, Co, Cl και Br, όμως σε συγκεντρώσεις κοντά στα όρια ανίχνευσης και για το λόγο αυτό η υπόλοιπη εργασία επικεντρώνεται στα πρώτα πέντε μέταλλα Fe, Ni, Cu, Zn και Pb.

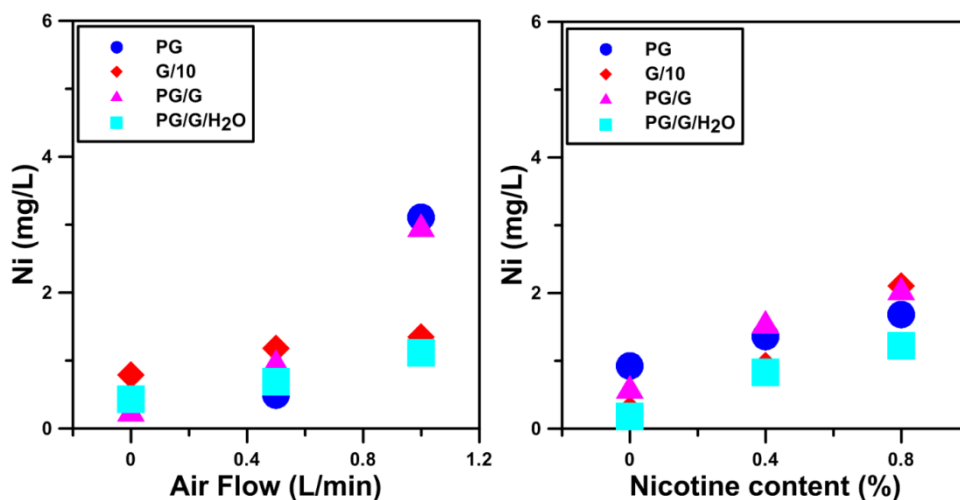
**Πίνακας 1.** Συγκέντρωση των μετάλλων που βρέθηκαν στα υγρά (ελάχιστες και μέγιστες τιμές)

Metal	Min value (mg/L)	Max value (mg/L)
Fe	0.07	55
Ni	0.08	24
Cu	0.0001	8.3
Zn	0.02	22
Pb	0.04	5.8

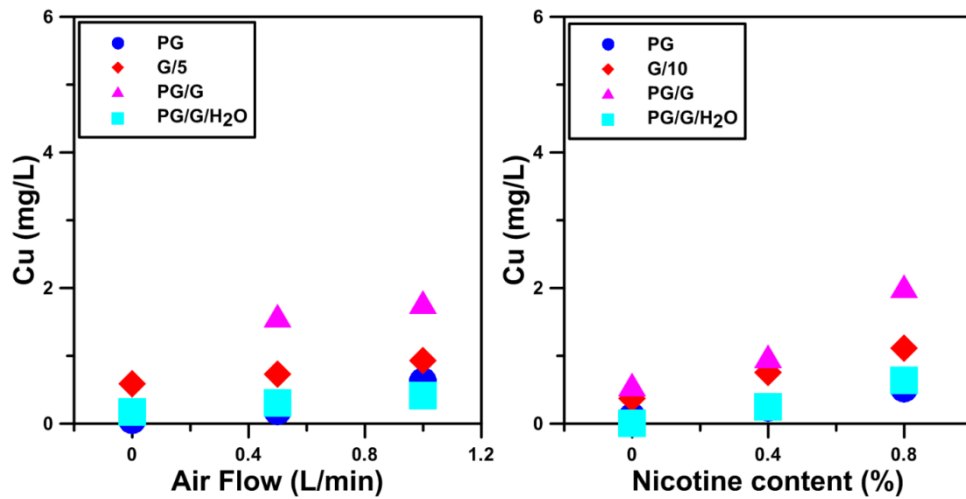
Στα παρακάτω σχήματα 2-6 φαίνεται η συγκέντρωση των πέντε μετάλλων συναρτήσει της παροχής αέρα (αριστερά) και της περιεκτικότητας σε νικοτίνη (δεξιά) στα τέσσερα υγρά που χρησιμοποιήθηκαν. Κάθε σημείο είναι ο μέσος όρος των 9 πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (αριστερά: 3 συγκεντρώσεις νικοτίνης x 3 επαναλήψεις, δεξιά: 3 παροχές αέρα x 3 επαναλήψεις). Οι συγκεντρώσεις στην γλυκερίνη ήταν υψηλές και για το λόγο αυτό η συγκέντρωση που φαίνεται στα διαγράμματα έχει διαιρεθεί με το 10 ή το 5 (G/10 ή G/5).



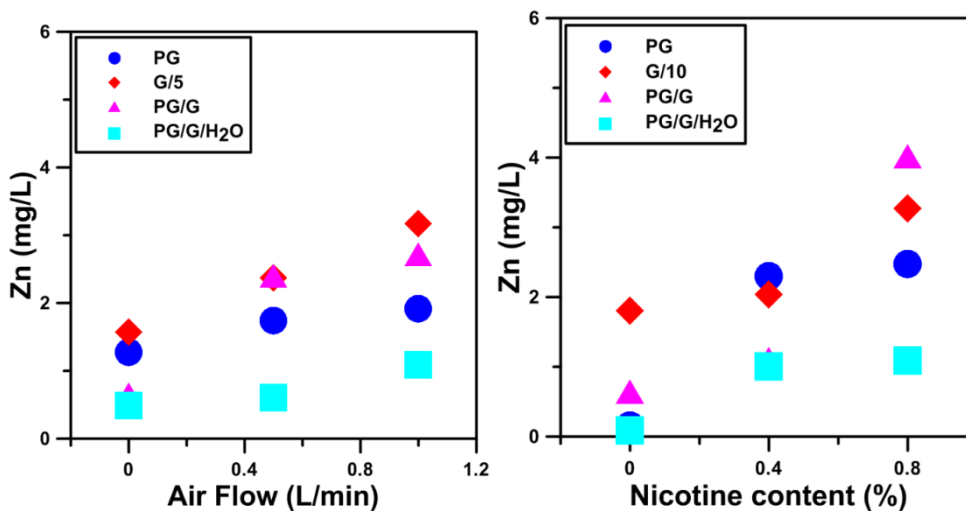
**Σχήμα 2.** Επίδραση της παροχής αέρα (αριστερά) και της νικοτίνης (δεξιά) στην συγκέντρωση Fe στα τέσσερα υγρά



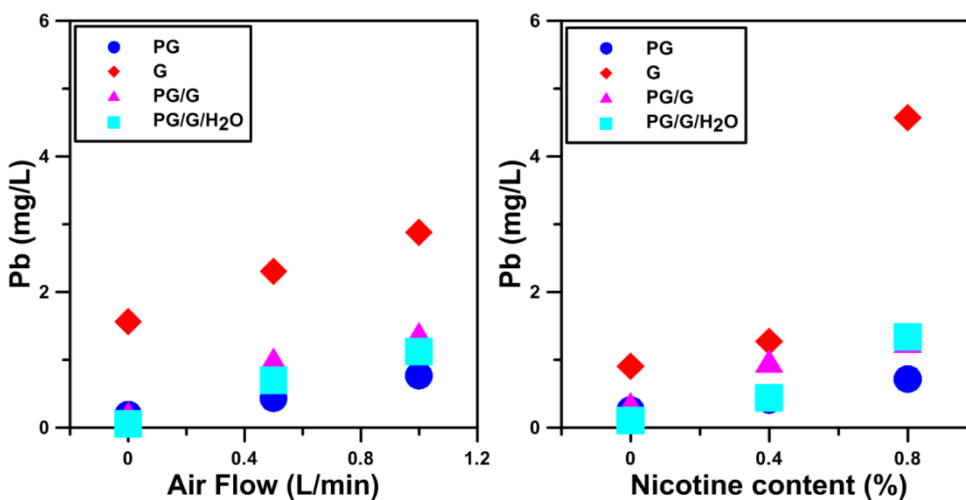
**Σχήμα 3.** Επίδραση της παροχής αέρα (αριστερά) και της νικοτίνης (δεξιά) στην συγκέντρωση Ni στα τέσσερα υγρά



**Σχήμα 4.** Επίδραση της παροχής αέρα (αριστερά) και της νικοτίνης (δεξιά) στην συγκέντρωση Cu στα τέσσερα υγρά



**Σχήμα 5.** Επίδραση της παροχής αέρα (αριστερά) και της νικοτίνης (δεξιά) στην συγκέντρωση Zn στα τέσσερα υγρά

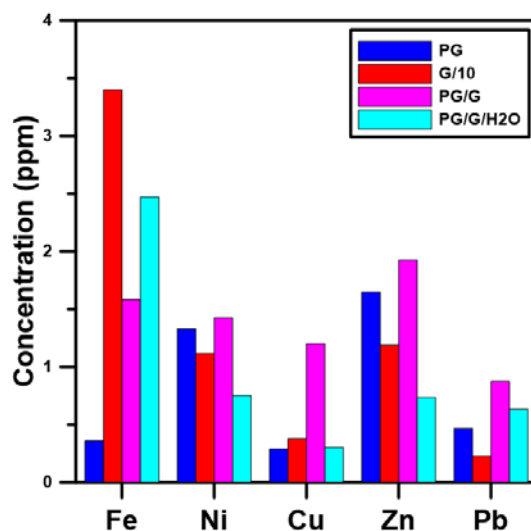


**Σχήμα 6.** Επίδραση της παροχής αέρα (αριστερά) και της νικοτίνης (δεξιά) στην συγκέντρωση Pb στα τέσσερα υγρά

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα, η αύξηση τόσο της παροχής αέρα όσο και της νικοτίνης αυξάνουν την συγκέντρωση των μετάλλων στα υγρά. Αυτή η τάση παρατηρείται σε όλα τα υγρά

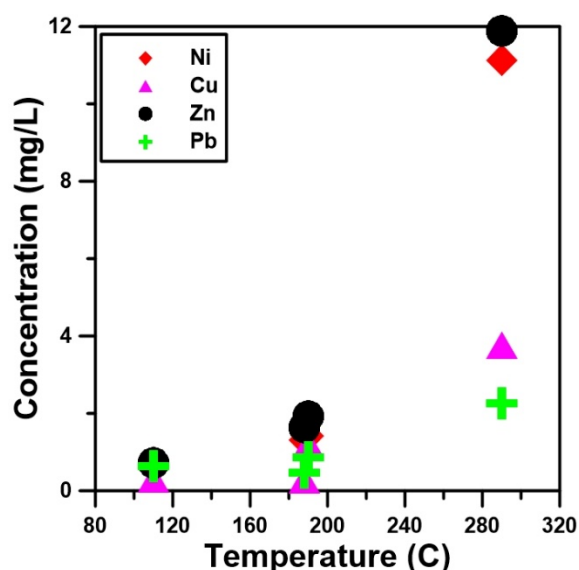
που χρησιμοποιήθηκαν όμως αξίζει να σημειωθεί ότι η σύσταση του υγρού επηρεάζει διαφορετικά την διάχυση των μετάλλων.

Κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες η συγκέντρωση των μετάλλων είναι υψηλότερη στην γλυκερίνη συγκριτικά με τα υπόλοιπα υγρά (σχήμα 7). Επίσης η συγκέντρωση όλων των μετάλλων είναι υψηλότερη στην PG/G σε σχέση με την PG, αν και οι τιμές που μετρήθηκαν είναι παραπλήσιες. Τέλος μια ακόμα παρατήρηση είναι ότι η συγκέντρωση όλων των μετάλλων εκτός του Fe είναι υψηλότερη όταν ως υγρό χρησιμοποιήθηκε μίγμα PG/G συγκριτικά με το PG/G/H<sub>2</sub>O.



**Σχήμα 7.** Επίδραση της σύστασης του υγρού στη συγκέντρωση των διαλυμένων μετάλλων. Μέση τιμή από όλα τα πειραματικά δεδομένα

Τα παραπάνω πειράματα υποδεικνύουν ότι η θερμοκρασία βρασμού των υγρών είναι ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την διάχυση των μετάλλων. Το παρακάτω σχήμα (σχήμα 8) αναφέρεται στα ίδια αποτελέσματα με το σχήμα 7, ωστόσο οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται συναρτήσει του σημείου βρασμού κάθε υγρού. Είναι εμφανές ότι το υψηλό σημείο βρασμού της γλυκερίνης ευνοεί την διάχυση των μετάλλων. Στο υγρό που περιέχει νερό οι συγκεντρώσεις έχουν την χαμηλότερη τιμή καθώς το νερό έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού. Η αύξηση επομένως στο σημείο βρασμού των υγρών του ηλεκτρονικού τσιγάρου συνεπάγεται αύξηση στην συγκέντρωση των μετάλλων, καθώς η θερμοκρασία συμβάλλει στην παραγωγή όλων των ενώσεων που ευνοούν την διάλυση αυτών.



**Σχήμα 8:** Επίδραση του σημείου βρασμού στη μέση συγκέντρωση των μετάλλων

Ο μηχανισμός διάλυσης των μετάλλων πρέπει να είναι ο ακόλουθος: τα υγρά διασπώνται και δίνουν καρβονυλικές ενώσεις, οι οποίες δίνουν οργανικά οξέα τα οποία αντιδρούν με τα μέταλλα. Η παροχή αέρα και η θερμοκρασία ευνοούν αυτές τις αντιδράσεις. Η νικοτίνη επίσης ευνοεί την διάχυση των μετάλλων λόγω του διπρωτικού όξινου-βασικού χαρακτήρα ο οποίος ενισχύει την αντίδραση με τα μέταλλα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία μελέτησε την διάχυση των μετάλλων στα υγρά ηλεκτρονικών τσιγάρων κάτω από ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες. Τέσσερα υγρά τσιγάρων (καθαρή προπυλενογλυκόλη, καθαρή γλυκερίνη, μίγμα προπυλενογλυκόλη / γλυκερίνη 50%/50% και προπυλενογλυκόλη / γλυκερίνη / νερό 33.3%/33.3%/33.3%), τρεις παροχές αέρα (0, 0.5 και 1.0L/min) καθώς και τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες νικοτίνης (0, 0.4 και 0.8%) χρησιμοποιούνται για να καθοριστεί η διάχυση των μετάλλων από τις μεταλλικές αντιστάσεις στα υγρά. Στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες βρέθηκαν στα υγρά πέντε μέταλλα Fe, Ni, Cu, Zn και Pb σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0-55mg/L.

Η παραμετρική μελέτη έδειξε ότι η διάχυση των μετάλλων αυξάνεται με την παροχή αέρα, συγκεκριμένα η συγκέντρωση του Fe και του Zn αυξάνονται περίπου 3 φορές ενώ του Ni, Cu και Pb 7-9 φορές. Η νικοτίνη επίσης ευνοεί την διάχυση των μετάλλων καθώς η παρουσία της στα υγρά αυξάνει την συγκέντρωση των μετάλλων περίπου κατά 4 φορές, και ιδιαιτέρως του Cu κατά 40 φορές.

Η σύσταση των υγρών των τσιγάρων έχει και αυτή σημαντική επίδραση στην διαχυση των μετάλλων. Η γλυκερίνη έχει την μέγιστη επίδραση, ακολουθούμενη από το μίγμα προπυλενογλυκόλη/γλυκερίνη και προπυλενογλυκόλη/γλυκερίνη/νερό, ενώ η καθαρή προπυλενογλυκόλη επηρεάζει στο μικρότερο βαθμό. Αυτό οφείλεται στα διαφορετικά σημεία βρασμού των παραπάνω υγρών, καθώς η θερμοκρασία ωθεί τις αντιδράσεις σχηματισμού ενδιάμεσων ενώσεων, όπως καρβονυλικών ενώσεων και οργανικών οξέων, τα οποία αντιδρούν με τα μέταλλα.

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα υγρά μετά την θέρμανση εξαρτάται από τον ρυθμό της αντίδρασής τους με τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης των αρχικών υγρών. Η συγκέντρωση των προϊόντων αυτών εξαρτάται από την φύση των υγρών και τα σημεία βρασμού τους.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Olmedo, W. Goessler, S. Tanda, M. Grau-Perez, S. Jarmul, A. Aherrera, et al., *Environmental Health Perspectives*, 126 (2018) 027010
- [2] M. Williams, A. Villarreal, K. Bozhilov, S. Lin, P. Talbot., Johnson SJ, editor. *PLoS ONE*. 2013 Mar 20;8(3):e57987
- [3] C.A. Hess, P. Olmedo, A. Navas-Acien, W. Goessler, J.E Cohen, A.M. Rule, *Environmental Research*, 152 (2017) 221–5.
- [4] R.B. Jain, *Toxicological & Environmental Chemistry* 10 (2018) 134–142.
- [5] C. Arnold, *Environmental Health Perspectives* 126 (2018) 064002.
- [6] M.L. Goniewicz, J. Knysak, M. Gawron, L. Kosmider, A. Sobczak, J. Kurek, A. Prokopowicz, M. Jablonska-Czapla, C. Rosik-Dulewska, C. Havel, P. Jacob, N. Benowitz, *Tobacco Control* 23 (2014) 133–139
- [7] E. Papaefstathiou, M. Stylianiou, A. Agapiou, *Journal of Environmental Management* 238 (2019) 10–17