



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Χημικός προσδιορισμός του εκνεφώματος και της αέριας φάσης του
ηλεκτρονικού τσιγάρου

**ΒΑΓΙΑΝΟΣ ΚΟΥΚΟΥΛΑΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2017

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Χημικός προσδιορισμός του εκνεφώματος και της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΚΟΥΚΟΥΛΑΣ ΒΑΓΙΑΝΟΣ

A.M.: 11502

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ευάγγελος Μπακέας, Αναπλ. Καθηγητής Περιβαλλοντικής
Ανάλυσης, ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μπακέας Ευάγγελος

Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

Καλοκαιρινός Αντώνιος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

Οικονόμου Αναστάσιος

Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 18/10/2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διπλώματος ειδίκευσης εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ. Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν ο έλεγχος υγρών ηλεκτρονικών τσιγάρων του εμπορίου για επιβλαβείς χημικές ενώσεις όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι πτητικές οργανικές ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια). Ειδικότερα, μελετήθηκε και αναλύθηκε το εκνέφωμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥς) καθώς και η αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου για οργανικές πτητικές ενώσεις BTEX. Με την βοήθεια ενός κοινού ηλεκτρονικού τσιγάρου και μίας προσωπικής αντλίας δημιουργήθηκε διάταξη από σωλήνες τεφλόν και πλαστικά ακροφύσια όπου συμπυκνώθηκε το εκνέφωμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου σε υγρό. Επιπρόσθετα στην ίδια διάταξη συνδέθηκε σωληνίσκος προσροφητικού υλικού από ενεργό άνθρακα. Ο υγροποιημένος ατμός μετά την προκατεργασία του αναλύθηκε για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες ενώ το προσροφητικό ενεργού άνθρακα αναλύθηκε για τις πτητικές οργανικές ενώσεις BTEX. Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων και μελέτη των διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των οργανικών πτητικών ενώσεων BTEX για κάθε δείγμα. Ο προσδιορισμός των ενώσεων αυτών πραγματοποιήθηκε με αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών (GC/MS). Πλέον αυτών, στα δείγματα του εκνεφώματος και της αέριας φάσης πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός πλήθους ενώσεων με τη χρήση αεριοχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών πτήσης (GC/TOFMS).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημική ανάλυση, δειγματοληψία αέριων ρύπων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Εκνέφωμα ηλεκτρονικού τσιγάρου, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οργανικές πτητικές ενώσεις BTEX.

ABSTRACT

The current thesis was developed in the Laboratory of Analytical Chemistry of University of Athens. The purpose of this thesis was the development of analytical methods for the quality control of commercial electronic liquid cigarettes for harmful chemical compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and BTEX volatile organic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes). Especially, the aerosol of electronic cigarette was studied and analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), while the gas phase for BTEX and volatile organic compounds. An array was created, using an electronic cigarette, a pump, a set of teflon tubes and plastic tips, where the aerosol of electronic cigarette was condensed into liquid. Additionally, a solenoid of activated carbon adsorbent material was connected to the same device. The liquefied steam after pretreatment was analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbons, while the charcoal was analyzed for BTEX volatile organic compounds. The determination of these compounds was carried out by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). Furthermore, chemical determination was performed in aerosol and gas phase samples using GC/TOFMS.

SUBJECT AREA: Chemical analysis, sampling of gaseous pollutants.

KEYWORDS: Aerosol of electronic cigarette, polycyclic aromatic hydrocarbons, organic volatile compounds BTEX.

Εσσι Νείνα , εσσι Περικλή, εσσι Λαμάρνη

και εσσι ιδατέρα μου Γιάννη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα απ' όλους τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μπακέα Ευάγγελο για την ανάθεση του θέματος, για την άριστη συνεργασία, τη συνεχή επίβλεψη και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Μαζί θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού προγράμματος για την πολύτιμη βοήθεια τους, την εμπειρία και τις γνώσεις που μου πρόσφεραν σε αυτή την δημιουργική διετία της ζωής μου.

Ευχαριστώ επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Κουκουλάκη καθώς και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ειρήνη Χρυσοχού. Ακόμα, ευχαριστώ το μεταπτυχιακό φοιτητή και φίλο Γιώργο Κανελλόπουλο για τις αξέχαστες στιγμές και αναμνήσεις που δημιουργήσαμε μαζί κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μας χρόνων.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ανιδιοτελή και ανυπολόγιστη υποστήριξη της κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	16
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	18
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	19
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΤΣΙΓΑΡΟ	22
1.1 ΙΔΕΑ – ΙΣΤΟΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ	22
1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ – ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ	23
1.2.1 Η ΜΠΑΤΑΡΙΑ (mod)	24
1.2.2 Ο ΑΤΜΟΠΟΙΗΤΗΣ (atomizer)	24
1.2.3 ΤΟ ΥΓΡΟ ΑΝΑΠΛΗΡΩΣΗΣ (e-liquid / e-juice)	25
1.3 ΤΡΟΠΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ	26
1.4 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ	28
1.4.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ	28
1.5 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ	32
1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΤΣΙΓΑΡΟ ΚΑΙ ΕΦΗΒΕΙΑ	34
1.7 Ο ΔΙΧΑΣΜΟΣ ΠΕΡΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ	34
1.7.1 ΟΙ ΔΥΟ ΕΠΙΣΤΟΛΕΣ ΣΤΟΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΥΓΕΙΑΣ (WHO)	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ	36
2.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ	36
2.1.1 ΔΙΑΛΥΤΕΣ	36
2.1.2 ΝΙΚΟΤΙΝΗ	38

2.1.3	ΓΕΥΣΕΙΣ / ΑΡΩΜΑΤΑ.....	40
2.1.4	ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	41
2.1.4.1	ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ.....	41
2.1.4.2	ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ).....	41
2.1.4.3	ΝΙΤΡΟΖΑΜΙΝΕΣ	41
2.1.4.4	ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ ΤΟΥ ΚΑΠΝΟΥ.....	42
2.1.4.5	ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	42
2.1.4.6	ΣΟΛΑΝΕΣΟΛΗ	43
2.1.4.7	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥΣ).....	43
2.1.4.8	ΜΕΝΘΟΛΗ.....	44
2.2	ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΤΜΟΥ.....	44
2.2.1	ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ.....	45
2.2.2	ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ) ΚΑΙ ΗΜΙΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΗΠΟΕ)	46
2.2.3	ΝΙΤΡΟΖΑΜΙΝΕΣ	47
2.2.4	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥΣ).....	47
2.2.5	ΜΕΤΑΛΛΑ.....	48
2.2.6	ΑΛΛΕΡΓΙΟΓΟΝΑ	48
2.2.7	ΦΘΑΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	49
2.3	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΙΧΝΕΥΘΕΝΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ		56
3.1	ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΥΓΡΟΥ	56
3.2	Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΙΣΠΝΟΗΣ	56
3.3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΑΤΜΟΥ	57
3.3.1	ΦΙΛΤΡΑ.....	58
3.3.2	ΠΛΥΝΤΡΙΔΕΣ	58

3.3.3	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ	59
3.3.4	ΣΑΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΑΕΡΑ.....	61
3.3.5	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΥΓΡΟΥ ΑΠΟ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΑΤΜΟΥ	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ		63
4.1	ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	63
4.2	ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΓΡΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	64
4.3	ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ.....	65
4.4	ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	67
4.4.1	ΠΡΟΠΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ (PG) και ΦΥΤΙΚΗ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (VG).....	67
4.4.2	ΝΙΚΟΤΙΝΗ.....	67
4.4.3	ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ.....	68
4.4.4	ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ).....	69
4.4.5	ΝΙΤΡΟΖΑΜΙΝΕΣ (TSNAs)	70
4.4.6	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥς).....	70
4.4.7	ΜΕΤΑΛΛΑ.....	72
4.4.8	ΣΟΛΑΝΕΣΟΛΗ.....	73
4.4.9	ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	73
4.5	ΣΥΝΟΨΗ ΤΡΟΠΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ, ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥς).....		75
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ	75
5.2	ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	76
5.3	ΠΑΥς ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ	77
5.4	ΟΔΟΙ ΕΚΘΕΣΗΣ ΣΕ ΠΑΥς	78
5.5	ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ.....	79

5.5.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	79
5.5.2	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	80
5.5.3	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	80
5.5.4	ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	80
5.6	ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΡΚΙΝΟΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ – ΒΤΕΧ		82
6.1	ΓΕΝΙΚΑ – ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	82
6.2	ΠΗΓΕΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	82
6.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ.....	83
6.4	ΒΤΕΧ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	83
6.4.1	ΒΕΝΖΟΛΙΟ	84
6.4.2	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	84
6.4.3	ΑΙΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ.....	85
6.4.4	ΞΥΛΟΛΙΑ (ΙΣΟΜΕΡΗ ΞΥΛΟΛΙΑ).....	86
6.5	ΤΟΞΙΚΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	86
6.6	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ – ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΣΤΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΣΩΜΑ.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....		89
7.1	ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΑΡΧΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ	89
7.2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ.....	90
7.2.1	ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ	90
7.3	ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ.....	91
7.3.1	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	91
7.3.2	ΠΗΓΕΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ	92
7.3.3	ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΜΑΖΩΝ	93

7.3.3.1	ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ (TOF)	94
7.3.4	ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΜΑΖΩΝ	96
7.3.5	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ	96
7.3.6	ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ (DATA LIBRARIES).....	98
7.4	ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....		100
8.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	100
8.2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	100
8.3	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	101
8.4	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	103
8.5	ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	104
8.5.1	ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΑΤΜΟΥ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ ΣΕ ΥΓΡΟ	104
8.5.2	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	104
8.6	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ		106
9.1	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	106
9.1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ	106
9.1.2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	107
9.1.3	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	108
9.1.4	ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	109
9.1.4.1	ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	110
9.1.5	ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	111
9.1.5.1	ΓΕΝΙΚΑ	111
9.1.5.2	ΕΙΔΙΚΟΤΗΤΑ.....	111

9.1.5.3	ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ.....	112
9.1.5.4	ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ.....	117
9.1.5.5	ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	118
9.1.5.6	ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΥ.....	119
9.1.5.7	ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	120
9.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΤΕΧ	121
9.2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ	121
9.2.2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	122
9.2.3	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	123
9.2.4	ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	123
9.2.4.1	ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	124
9.2.5	ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	125
9.2.5.1	ΕΙΔΙΚΟΤΗΤΑ.....	125
9.2.5.2	ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ.....	126
9.2.5.3	ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΒΤΕΧ.....	128
9.2.5.4	ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΒΤΕΧ.....	128
9.2.5.5	ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΥ.....	129
9.2.5.6	ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	130
9.3	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΚΝΕΦΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ.....	131
9.3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ	131
9.3.2	ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	131

9.3.3	ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		133
10.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	133
10.2	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΑΥ ΚΑΙ ΒΤΕΧ	133
10.2.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ.....	138
10.2.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΠΤΗΤΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΕΝΩΣΗ ΒΤΕΧ	141
10.2.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΠΟΥ ΑΝΑΛΥΘΗΚΕ	142
10.2.3.1	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	142
10.2.3.2	ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΤΕΧ	144
10.2.4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΒΤΕΧ ΑΝΑ ΔΕΙΓΜΑ.....	146
10.2.5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΒΤΕΧ ΑΝΑ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΝΑΠΛΗΡΩΣΗΣ.....	146
10.3	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΛΗΘΟΥΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΕΚΝΕΦΩΜΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ.....	148
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		155
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....		156
ΑΝΑΦΟΡΕΣ		157

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Τεχνικές ποσοτικοποίησης για διάφορες ενώσεις που απελευθερώνονται από το ηλεκτρονικό τσιγάρο	66
Σχήμα 2: Τρόποι δειγματοληψίας, προκατεργασίας και ανάλυσης διάφορων ενώσεων στο ηλεκτρονικό τσιγάρο	74
Σχήμα 3: Δεκαέξι χαρακτηριστικοί Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	76
Σχήμα 4: Σχηματισμός βενζο[α]πυρενίου από πυρόλυση οργανικής ύλης [46]	77
Σχήμα 5: Συντακτικός τύπος του βενζολίου	84
Σχήμα 6: Συντακτικός τύπος του τολουολίου	85
Σχήμα 7: Συντακτικός τύπος του αιθυλοβενζολίου.....	86
Σχήμα 8: Συντακτικοί τύποι ισομερών ξυλολίων	86
Σχήμα 9: Διάταξη ανιχνευτή τύπου “χρόνου πτήσης”	96
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση δειγματοληψίας	102
Σχήμα 11: Πορεία προκατεργασίας ΠΑΥ	110
Σχήμα 12: Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος (blank sample), με εσωτερικά πρότυπα (100ng/mL) σε διχλωρομεθάνιο.....	112
Σχήμα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης του ναφθαλενίου.....	113
Σχήμα 14: Καμπύλη βαθμονόμησης του ακεναφθυλενίου	113
Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης του ακεναφθενίου	113
Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης του φλουορενίου.....	114
Σχήμα 17: Καμπύλη βαθμονόμησης του ανθρακενίου	114
Σχήμα 18: Καμπύλη βαθμονόμησης του φλουορανθενίου.....	114
Σχήμα 19: Καμπύλη βαθμονόμησης του πυρενίου	115
Σχήμα 20: Καμπύλη βαθμονόμησης του χρυσενίου.....	115
Σχήμα 21: Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζο[α]ανθρακενίου	115
Σχήμα 22: Καμπύλη βαθμονόμησης των βένζο[b,k]φλουορανθενίων	116
Σχήμα 23: Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζο[α]πυρενίου	116
Σχήμα 24: Καμπύλη βαθμονόμησης του ινδανο[1,2,3-cd]πυρενίου.....	116
Σχήμα 25: Καμπύλη βαθμονόμησης του διβενζο[a,h]ανθρακενίου	117
Σχήμα 26: Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζο[ghi]περυλενίου	117
Σχήμα 27: Σειρά έκλυσης BTEX	122
Σχήμα 28: Πορεία προκατεργασίας για τα BTEX	124
Σχήμα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζολίου	126
Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης του τολουολίου	126
Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης του αιθυλοβενζολίου.....	127

Σχήμα 32: Καμπύλη βαθμονόμησης των m-,p- Ξυλολίων.....	127
Σχήμα 33: Καμπύλη βαθμονόμησης του ο-Ξυλολίου	127
Σχήμα 34: Συχνότητα ΠΑΥ στο εκνέφωμα των δειγμάτων	138
Σχήμα 35: Συγκέντρωση βένζο[a]πυρενίου ανά είδος δείγματος που αναλύθηκε ...	140
Σχήμα 36: Ποσοστιαία συχνότητα των ΠΑΥ ανάλογα με τον αριθμό δακτυλίων τους	141
Σχήμα 37: Συχνότητα ΒΤΕΧ στην αέρια φάση των δειγμάτων	141
Σχήμα 38: Άθροισμα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ ανά είδος δείγματος	142
Σχήμα 39: Συγκέντρωση ΠΑΥ ανά είδος δείγματος	143
Σχήμα 40: Άθροισμα συγκεντρώσεων των ΒΤΕΧ ανά είδος δείγματος	144
Σχήμα 41: Συγκέντρωση των ΒΤΕΧ ανά είδος δείγματος	145
Σχήμα 42: Συγκέντρωση αθροίσματος ΠΑΥ και ΒΤΕΧ ανά είδος δείγματος.....	146
Σχήμα 43: Μέσος όρος αθροίσματος ΠΑΥ και ΒΤΕΧ αρωματικών και καπνικών δειγμάτων.....	147
Σχήμα 44: Μέσος όρος αθροίσματος ΠΑΥ και ΒΤΕΧ ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης του υγρού αναπλήρωσης	148

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μπαταρίες ηλεκτρονικού τσιγάρου	24
Εικόνα 2: Ατμοποιητές ηλεκτρονικού τσιγάρου	25
Εικόνα 3: Υγρά αναπλήρωσης ηλεκτρονικού τσιγάρου	26
Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ηλεκτρονικού τσιγάρου	27
Εικόνα 5: Διάφοροι τύποι ηλεκτρονικών τσιγάρων	28
Εικόνα 6: 1ης γενιάς ηλεκτρονικό τσιγάρο	28
Εικόνα 7: 2ης γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα	29
Εικόνα 8: 3ης γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα	30
Εικόνα 9: 4ης γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα	31
Εικόνα 10: Θερμαινόμενο τσιγάρο IQOS από την Philip Morris International	32
Εικόνα 11: Φίλτρο δειγματοληψίας	58
Εικόνα 12: Δειγματοληψία ατμού με πλυντρίδα	59
Εικόνα 13: Προσροφητικά ενεργού άνθρακα για δειγματοληψία	61
Εικόνα 14: Απορροφητικός σωληνίσκος για δειγματοληψία	61
Εικόνα 15: Σάκος δειγματοληψίας αέρα.....	62
Εικόνα 16: Γραμμικός τετράπολος αναλυτής μαζών	94
Εικόνα 17: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών	99
Εικόνα 18: Αντλία δειγματοληψίας αέρα και γυάλινος σωληνίσκος ενεργού άνθρακα	102
Εικόνα 19: Σωληνάκια Teflon	102
Εικόνα 20: Δοχεία αποθήκευσης υγρού (sample storage)	103
Εικόνα 21: Πλαστικό ακροφύσιο πιπέτας (pipette tip).....	103
Εικόνα 22: Πλαστικό σχήματος Y (Y-connector).....	103
Εικόνα 23: Αριστερά το υγρό αναπλήρωσης και δεξιά ο συμπυκνωμένος ατμός από το ηλεκτρονικό τσιγάρο.....	105
Εικόνα 24: Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος (blank sample) πτητικών οργανικών ενώσεων BTEX.....	125

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ανιχνευθείσες ενώσεις στον ατμό/αεροζόλ και υγρό αναπλήρωσης σε ηλεκτρονικά τσιγάρα [13,21,23,24,34].....	51
Πίνακας 2: Συγκέντρωση ΠΑΥ (ng/m ³) σε 55 διαφορετικά υγρά αναπλήρωσης...71	
Πίνακας 3: Οι συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng/m ³) που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια έξι ημερών σε δωμάτιο	72
Πίνακας 4: Οι ομάδες κατάταξης των χημικών ουσιών κατά την IARC.....	79
Πίνακας 5: Οι μελετούμενοι ΠΑΥς	107
Πίνακας 6: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ.....	110
Πίνακας 7: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R) και σχετική τυπική απόκλιση (Sr(%)) του μίγματος των ΠΑΥ από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 25 και 50 ng/mL κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (5/2/17) (N=6)	118
Πίνακας 8: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), και σχετική τυπική απόκλιση (Sr(%)) των 15 ΠΑΥ από τα πρότυπα διαλύματα από ημέρα σε ημέρα (5/02/17 και 6/02/17) (N=6).....	119
Πίνακας 9: LoD και LoQ για τους δεκαπέντε υπό προσδιορισμό Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες	120
Πίνακας 10: Οι μελετούμενες οργανικές πτητικές ενώσεις BTEX	121
Πίνακας 11: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον προσδιορισμό των BTEX	125
Πίνακας 12: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), και σχετική τυπική απόκλιση (Sr(%)) του μίγματος των BTEX από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 5 και 10ppm κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (5/04/17) (N=6)	128
Πίνακας 13: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), και σχετική τυπική απόκλιση (Sr(%)) των 5 BTEX από τα πρότυπα διαλύματα από ημέρα σε ημέρα (5/04/17 και 6/04/17) (N=6).....	129
Πίνακας 14: LoD και LoQ για τις πέντε υπό προσδιορισμό πτητικές οργανικές ενώσεις	130
Πίνακας 15: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον ποιοτικό προσδιορισμό οργανικών ενώσεων.....	132
Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε μία από τις οργανικές ενώσεις BTEX στην αέρια φάση ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	133
Πίνακας 17: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε μία από τις οργανικές ενώσεις BTEX στην αέρια φάση ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	134
Πίνακας 18: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε ένα πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα στο εκνέφωμα ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	135
Πίνακας 19: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε ένα πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα στο εκνέφωμα ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	136

Πίνακας 20: Μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης για τον κάθε πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα στα δείγματα που αναλύθηκαν.....	137
Πίνακας 21: Μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης για κάθε μία από τις ενώσεις BTEX στα δείγματα που αναλύθηκαν.....	138
Πίνακας 22: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα A)	148
Πίνακας 23: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα B)	149
Πίνακας 24: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα C)	150
Πίνακας 25: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα C)	151
Πίνακας 26: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	152
Πίνακας 27: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	153
Πίνακας 28: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου.....	154

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Λόγω της αυξανόμενης δημοτικότητας των ηλεκτρονικών τσιγάρων ο αριθμός των νεαρών καπνιστών έχει αυξηθεί. Η εξέλιξη αυτή έχει προκαλέσει ανησυχία στους αρμόδιους για την δημόσια υγεία, σε ορισμένα κράτη, οι οποίοι έχουν προχωρήσει σε συνεργασία με ερευνητές για να διαπιστωθεί αν το ηλεκτρονικό τσιγάρο είναι επιβλαβές για την υγεία ή όχι. Η ανάλυση για το ηλεκτρονικό τσιγάρο δεν πρέπει να περιορίζεται μόνο στο υγρό αναπλήρωσης αλλά και στον ατμό που προσλαμβάνει τελικά ο χρήστης. Ακόμα και σήμερα δεν υπάρχει ένας κατάλογος όλων των ενώσεων που απελευθερώνονται από το ηλεκτρονικό τσιγάρο κατά το άτμισμα και τις παρενέργειες στην ανθρώπινη υγεία. Ακόμα, οι έρευνες για την αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι ελάχιστες και ο έλεγχος ποιότητας για το ηλεκτρονικό τσιγάρο δεν έχει τυποποιηθεί επίσημα. Σε αυτό το πλαίσιο για τον έλεγχο ποιότητας του ηλεκτρονικού τσιγάρου επιλέχθηκε η παρούσα εργασία. Σκοπός της παρούσας εργασίας διπλώματος ειδίκευσης ήταν ο χημικός προσδιορισμός του εκνεφώματος του ηλεκτρονικού τσιγάρου καθώς και της αέριας φάσης. Ειδικότερα, μέσω μιας διάταξης που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο συμπυκνώθηκε ο ατμός από διάφορα υγρά αναπλήρωσης ενώ ένα άλλο μέρος του ατμού προσροφήθηκε σε προσροφητικό ενεργού άνθρακα. Στη συνέχεια ο υγροποιημένος ατμός αναλύθηκε για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες ενώ ο προσροφημένος ατμός αναλύθηκε για πτητικές οργανικές ενώσεις ΒΤΕΧ. Και οι δύο φάσεις περαιτέρω αναλύθηκαν για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό της σύστασής τους. Τα υγρά αναπλήρωσης για ηλεκτρονικό τσιγάρο επιλέχθηκαν τυχαία ανάμεσα στην πληθώρα υγρών τα οποία διατίθενται εμπορικά.

Η παρούσα εργασία αποτελείται από 11 κεφάλαια. Στο θεωρητικό μέρος γίνεται αναφορά στο ηλεκτρονικό τσιγάρο, στα συστατικά του, στους τρόπους δειγματοληψίας τόσο του υγρού όσο και του ατμού καθώς και στις μεθόδους ανάλυσης των διαφόρων συστατικών. Τέλος, το μέρος αυτό περιλαμβάνει την οργανολογία του αεριοχρωματογράφου. Το πειραματικό μέρος ξεκινά με την δειγματοληψία που έγινε στο εργαστήριο, ακολουθούν αναλυτικά οι μέθοδοι προσδιορισμού των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και των πτητικών οργανικών ενώσεων ΒΤΕΧ και ο ποιοτικός προσδιορισμός πλήθους ενώσεων. Τέλος, αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς και τα συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΤΣΙΓΑΡΟ

1.1 ΙΔΕΑ – ΙΣΤΟΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

1963: Το πρώτο ηλεκτρονικό τσιγάρο εμφανίστηκε πριν 54 χρόνια, το 1963, όταν σχεδιάστηκε μια συσκευή η οποία παρήγαγε ατμό μέσω θέρμανσης και όχι μέσω καύσης.

2000: Ένας κινέζος φαρμακοποιός, ο Hon Lik, χάνει τον πατέρα του από καρκίνο και αποφασίζει να σχεδιάσει μια συσκευή καπνίσματος μέσω θέρμανσης και όχι καύσης.

2004: Το ηλεκτρονικό τσιγάρο γίνεται πραγματικότητα! Τέσσερα χρόνια αργότερα, το όνειρο του Hon Lik γίνεται πραγματικότητα όταν κατασκευάζονται τα πρώτα ηλεκτρονικά τσιγάρα με την ονομασία "Ruyan", που σημαίνει «όμοιο με το κάπνισμα» και προωθούνται στην Κινέζικη αγορά.

2006 - 2007: Το ηλεκτρονικό τσιγάρο (1^η γενιάς) κάνει δειλά-δειλά την εμφάνιση του σε Ευρώπη και Αμερική. Αυτή η πρωτότυπη συσκευή προωθείται στην Ευρώπη, όπου οι καπνιστές αποτελούν μεγάλη μερίδα του πληθυσμού με την ελπίδα ότι θα καλύψει την ανάγκη των καπνιστών για πρόσληψη νικοτίνης, με κάτι συγκριτικά λιγότερο βλαβερό.

2008: Η μεγάλη ζήτηση για ηλεκτρονικά τσιγάρα, φέρνει ακόμα μεγαλύτερη προσφορά. Η βιομηχανία έχει πλέον συνειδητοποιήσει το όφελος από τις πωλήσεις των ηλεκτρονικών τσιγάρων και όλο και περισσότερες εταιρείες παράγουν και προωθούν νέα μοντέλα.

2009 - 2010: Οι πρώτες αντιδράσεις, η νομοθεσία και οι απαγορεύσεις! Η προσπάθεια για την απαγόρευση της κυκλοφορίας των ηλεκτρονικών τσιγάρων (που ήδη στην αγορά είχε εισχωρήσει η 2^η γενιά ηλεκτρονικών τσιγάρων), ξεκίνησε, με το επιχείρημα ότι η νικοτίνη είναι φαρμακευτική ουσία και άρα, αφού το ηλεκτρονικό τσιγάρο περιέχει νικοτίνη, θα έπρεπε να διαθέτει άδεια κυκλοφορίας φαρμάκου. Γιατί όμως δεν ισχύει το ίδιο και για τα παραδοσιακά τσιγάρα, τα οποία περιέχουν νικοτίνη;

Οι εταιρίες ηλεκτρονικού τσιγάρου αντέδρασαν και δικαιώθηκαν αφού ο FDA (Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ) αναγκάστηκε να υποχωρήσει βάσει δικαστικής απόφασης.

2011 - 2012: Η επιστημονική κοινότητα υποστηρίζει το «άτμισμα» έναντι του καπνίσματος. Ξεκίνησαν να δημοσιεύονται οι πρώτες έρευνες σχετικά με το ηλεκτρονικό τσιγάρο ενισχύοντας τον ισχυρισμό ότι αυτή η συσκευή μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση στο κάπνισμα, για έναν καπνιστή, με λιγότερες συνέπειες ίσως για την υγεία του. Επίσης το 2012 άρχισαν να κυκλοφορούν τα ηλεκτρονικά τσιγάρα 3^{ης} γενιάς.

2013 – 2016: Το ηλεκτρονικό τσιγάρο κερδίζει πλέον το αγοραστικό κοινό, με χιλιάδες καπνιστές να στρέφονται σε αυτό είτε για να σταματήσουν το κάπνισμα είτε για να βελτιώσουν την καθημερινότητά τους, χωρίς στερήσεις. Για να καλύψουν τις ολοένα και αυξανόμενες ανάγκες των «ατμιστών», οι συσκευές ηλεκτρονικών τσιγάρων εξελίσσονται ταχύτατα με αποτέλεσμα να κυκλοφορούν, ήδη, στην αγορά συσκευές με ρύθμιση της θερμοκρασίας (4^{ης} γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα).

2017 Η τεχνολογία, η έρευνα και η δαπάνη περισσότερων των 3 δισεκατομμυρίων δολαρίων επέτρεψε στη μεγαλύτερη καπνοβιομηχανία του πλανήτη, τη Philip Morris International (PMI), να εισάγει στην παγκόσμια αγορά μία εναλλακτική επιλογή έναντι του τσιγάρου, η οποία θερμαίνει, αντί να καίει, τα φύλλα καπνού. Η πολυεθνική προσδοκά ότι το νέο της προϊόν IQOS αποτελεί σημαντικό βήμα για την οριστική κατάργηση του συμβατικού τσιγάρου.

1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ - ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

Τα περισσότερα ηλεκτρονικά τσιγάρα αποτελούνται από τρία διαφορετικά στοιχεία. Ένα δοχείο (που περιέχει ένα υγρό διάλυμα με ποικίλες ποσότητες νικοτίνης, αρωματικές ουσίες και άλλες χημικές ουσίες : υγρό αναπλήρωσης), μία θερμαντική συσκευή δηλαδή τον ατμοποιητή (ψεκαστήρα) και μία πηγή ενέργειας, συνήθως μια μπαταρία (η οποία ευθύνεται σε πολλές περιπτώσεις για εκρήξεις ηλεκτρονικών τσιγάρων με συνέπεια το σοβαρό τραυματισμό των ατμιστών [1]).

Ειδικότερα τα 3 μέρη του ηλεκτρονικού τσιγάρου για να παράγει τον ατμό είναι:

1.2.1 Η ΜΠΑΤΑΡΙΑ (mod)

Η μπαταρία του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι αναγκαία για να έχει ρεύμα η συσκευή. Όσο μεγαλύτερη είναι η μπαταρία τόσο περισσότερο ρεύμα μπορεί να αποθηκεύσει, επομένως μεγαλύτερη μπαταρία συνεπάγεται μεγαλύτερος χρόνος χρήσης μέχρι την επόμενη φόρτιση. Μεγάλο ρόλο διαδραματίζει η συμβατότητα μεταξύ μπαταριών και ατμοποιητών με καθοριστικό παράγοντα το σπείρωμα (οι "βόλτες" που βιδώνει η μπαταρία και ενώνεται με τον ατμοποιητή). Οι μπαταρίες των ηλεκτρονικών τσιγάρων είναι επαναφορτιζόμενες λιθίου (εκτός αν πρόκειται για συσκευή μιας χρήσης). Υπάρχουν μπαταρίες αυτόματες που ξεκινούν να λειτουργούν με την εισπνοή αλλά και χειροκίνητες (manual) με κουμπί που πρέπει να το πατάει ο χρήστης όταν εισπνέει από τη συσκευή.



Εικόνα 1: Μπαταρίες ηλεκτρονικού τσιγάρου

1.2.2 Ο ΑΤΜΟΠΟΙΗΤΗΣ (atomizer)

Το κυριότερο εξάρτημα του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι ο ατμοποιητής που αποτελεί συνήθως το μεσαίο τμήμα της συσκευής (μεταξύ μπαταρίας και στομίου). Αποτελείται από μια μεταλλική κατασκευή. Ο ατμοποιητής περιέχει μία αντίσταση (σε μορφή σύρματος) μικρού μεγέθους και σε αυτήν καταλήγει το υγρό άτμισης (e-liquid) με διάφορους τρόπους τροφοδοσίας το οποίο ατμοποιείται και μας δίνει τον ατμό που εισπνέουμε. Όταν η αντίσταση πυρακτώνεται λόγω θέρμανσης του υγρού απελευθερώνεται ο ατμός. Για καλύτερο αποτέλεσμα, το σύρμα της αντίστασης είναι συνήθως τυλιγμένο γύρω από ένα άκαυτο φιτίλι (από υαλόνημα ή πυρίμαχη σιλικόνη) το οποίο

πρέπει πάντα να είναι ποτισμένο με το υγρό του ηλεκτρονικού τσιγάρου και να συγκρατεί μια ποσότητα υγρού κάθε φορά που αυτό διοχετεύεται από το σύστημα τροφοδοσίας.



Εικόνα 2: Ατμοποιητές ηλεκτρονικού τσιγάρου

Υπάρχουν πολλοί ατμοποιητές με πάρα πολλά διαφορετικά χαρακτηριστικά και για κάθε επιθυμία. Κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά ενός ατμοποιητή είναι: η ροή (το πόσο εύκολα γίνεται η εισπνοή), η γεύση (πόσο εύγευστος είναι ο ατμός που ελευθερώνει το ηλεκτρονικό τσιγάρο και εισπνέεται από το χρήστη).

1.2.3 ΤΟ ΥΓΡΟ ΑΝΑΠΛΗΡΩΣΗΣ (e-liquid / e-juice)

Το υγρό του ηλεκτρονικού τσιγάρου (υγρό αναπλήρωσης) είναι η ουσία που δημιουργεί τον ατμό και περιέχει εκτός των άλλων την νικοτίνη στην οποία είναι εθισμένοι οι καπνιστές. Τα υγρά αναπλήρωσης είναι από τα βασικά αναλώσιμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Το υγρό αναπλήρωσης ατμοποιείται και μας δίνει τη γεύση (όχι απαραίτητα καπνική) αλλά και το «εφέ» του καπνού. Το υγρό άτμισης στο μεγαλύτερο μέρος του είναι η λεγόμενη ατμιστική βάση (ή σκέτη βάση) και περιέχει προπυλενογλυκόλη (PG) ή φυτική γλυκερίνη (VG) ή μείξη και των δύο και αποσταγμένο νερό για αραίωση. Αν περιέχουν τα υγρά άτμισης και νικοτίνη, τότε δεν έχουμε απλή βάση αλλά βάση νικοτίνης ή νικοτινούχα βάση.

Η βάση (PG ή και VG και νερό) μπορεί να είναι από σκέτη (100%) ως 90% του υγρού άτμισης. Το υπόλοιπο 0 – 10% μπορεί να είναι αρωματικά υγρά (γεύση) ειδικά γι' αυτό το σκοπό. Η νικοτίνη μπορεί να περιέχεται μέσα στην ατμιστική βάση σε ποσοστό 0% (non), 0,5% (low), 1,2% (medium), 1,8% (high), 2,4 % (extra high). Τα υγρά με PG έχουν κάπως καλύτερη αίσθηση στο λαιμό (δεν ξηραίνουν εύκολα το λαιμό) ενώ αυτά με VG δίνουν περισσότερο ατμό.

Χειροποίητα υγρά: Πολλοί αγοράζουν σκέτη PG ή και VG, την (τις) αραιώνουν με νερό και προσθέτουν τη γεύση της αρεσκείας τους. Αν κάποιος θέλει και νικοτίνη, τα πράγματα γίνονται πιο δύσκολα για κάποιον μη ειδικό, γιατί θα χρειαστεί PG ή και VG και μία ατμιστική βάση με πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε νικοτίνη για να την αραιώσει με την καθαρή PG ή VG ώστε το ποσοστό της νικοτίνης να μειωθεί σε αποδεκτά επίπεδα για τον οργανισμό. Στη συνέχεια θα πρέπει να προσθέσει άρωμα (γεύση) και αποσταγμένο νερό και να τα αναμείξει.



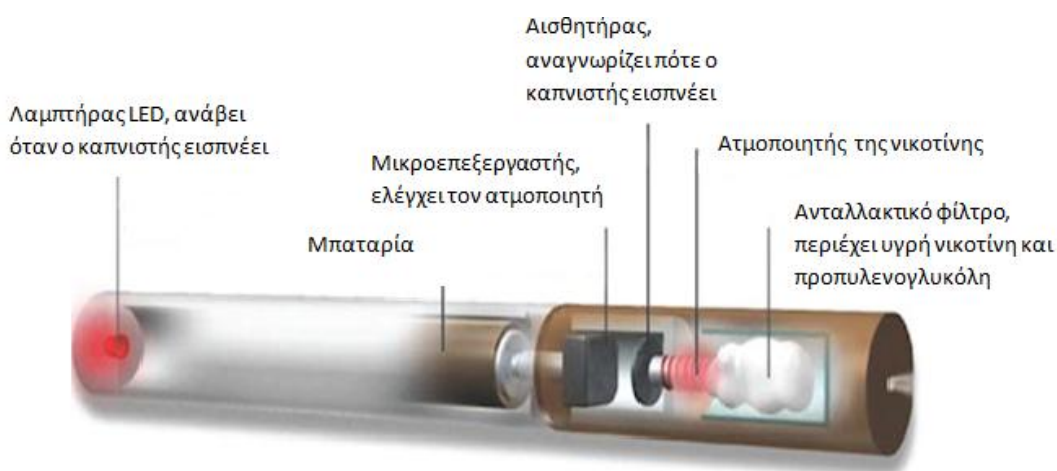
Εικόνα 3: Υγρά αναπλήρωσης ηλεκτρονικού τσιγάρου

Αναλώσιμα είναι τα ανταλλακτικά φίλτρα-δεξαμενές και οι ατμοποιητές. Το φίλτρο-δεξαμενή πρέπει να αλλάζετε μια φορά την εβδομάδα. Ο ατμοποιητής ανάλογα με την χρήση του κάθε 10 έως 30 ημέρες.

1.3 ΤΡΟΠΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

Το ηλεκτρονικό τσιγάρο αποτελείται από την πηγή ενέργειας (επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου), τη θήκη της μπαταρίας που περιέχει και το κύκλωμα ελέγχου της τάσης, την ηλεκτρική αντίσταση ατμοποίησης (κεφαλή του ατμοποιητή), το δοχείο του υγρού που λειτουργεί και ως θάλαμος ατμοποίησης (αλλιώς γνωστός ως ατμοποιητής όταν πωλείται μαζί με την αντίσταση) και το στόμιο. Μεταξύ της κεφαλής του ατμοποιητή και της μπαταρίας παρεμβάλλεται συνήθως και ένας μεταλλικός δακτύλιος, που εξασφαλίζει την επαφή των πόλων της μπαταρίας με την αντίσταση. Τέλος, για την έναρξη ή το κλείδωμα της συσκευής άτμισης, υπάρχει ένας χειροκίνητος διακόπτης ή ένας αισθητήρας εισρόφησης που

αναλαμβάνει αυτόματα την έναρξη και την παύση. Εισπνέοντας, ένας αισθητήρας ανιχνεύει τη ροή του αέρα και ενεργοποιεί έναν μικροεπεξεργαστή. Με τη σειρά του αυτός ενεργοποιεί έναν ηλεκτροθερμαινόμενο ψεκαστήρα που εισάγει μικροσταγονίδια διαλύματος νικοτίνης στη ροή του αέρα. Το διάλυμα περιέχει και προπυλενογλυκόλη, η οποία δημιουργεί ατμό που μοιάζει με τον καπνό κανονικού τσιγάρου και ο χρήστης έχει την ίδια αίσθηση και ικανοποίηση με αυτή που έχει το κανονικό τσιγάρο, χωρίς τα συστατικά που περιέχουν τα συμβατικά τσιγάρια (πίσσα, υδροκυάνιο, υδράργυρο κ.λπ.). Ο καπνός-ατμός που παράγει το ηλεκτρονικό τσιγάρο δεν είναι προϊόν καύσης. Το ηλεκτρονικό τσιγάρο λειτουργεί με επαναφορτιζόμενη μπαταρία και ο καπνός παράγεται σε ένα ειδικά διαμορφωμένο θάλαμο (atomizer). Η θερμοκρασία του καπνού που παράγεται είναι ίδια με αυτή του καπνού ενός κανονικού τσιγάρου (50-60 °C). Λόγω του ότι ο καπνός που παράγεται είναι στην ουσία ατμός, το ηλεκτρονικό τσιγάρο διαλύεται στον αέρα άμεσα και δεν έχει δυσάρεστες οσμές. Η επιτυχία του ηλεκτρονικού τσιγάρου βασίζεται στο ότι δεν λειτουργεί μέσω καύσης, αλλά μέσω ατμοποίησης. Δηλαδή, η μπαταρία τροφοδοτεί τη συσκευή έτσι ώστε ο ατμοποιητής να θερμάνει το υγρό αναπλήρωσης που βρίσκεται στην δεξαμενή, και να δημιουργηθεί ο ατμός, τον οποίο εισπνέει και εκπνέει ο ατμιστής. Ο αισθητήρας ή το κουμπί ON/OFF βοηθούν στην ενεργοποίηση της συσκευής. Πολλά ηλεκτρονικά τσιγάρια (αυτά της 1^{ης} γενιάς) διαθέτουν στην άκρη τους ένα πορτοκαλόχρωμο LED, το οποίο δημιουργεί την εντύπωση της καύτρας του κανονικού τσιγάρου.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ηλεκτρονικού τσιγάρου

1.4 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ

Τα ηλεκτρονικά τσιγάρα έχουν αλλάξει πάρα πολύ από την πρώτη μέρα της δημιουργίας τους στη σύγχρονη εποχή, στα μέσα της δεκαετίας του 2000. Η τεχνολογία έχει επιτρέψει ακόμα περισσότερες επιλογές, ενώ τα προβλήματα των συσκευών των παρελθόντων ετών έχουν εκλείψει οριστικά. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στα είδη και στα μεγέθη των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Μερικά είναι καλύτερα από κάποια άλλα, όμως γενικά όλα έχουν τα θετικά και τα αρνητικά τους.



Εικόνα 5: Διάφοροι τύποι ηλεκτρονικών τσιγάρων

1.4.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ

Στην **πρώτη γενιά** των ηλεκτρονικών τσιγάρων, το 2004, οι συσκευές είχαν μια μικρή μπαταρία, που διαρκούσε λίγο και ενεργοποιούνταν αυτόματα, δηλαδή με την εισπνοή του χρήστη από το στόμιο. Τα τσιγάρα πρώτης γενιάς είχαν περίπου το ίδιο μέγεθος με τα κανονικά τσιγάρα. Λόγω μεγέθους άρα και διάρκειας μπαταρίας, απευθύνονται ακόμα σε κάποιους ανθρώπους που αμίζουν όμως πολύ λίγο, καθώς χρειάζονται διαρκώς αναπλήρωση ενώ παρέχουν και πολύ λίγη νικοτίνη σε κάθε εισπνοή.



Εικόνα 6: 1ης γενιάς ηλεκτρονικό τσιγάρο

Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα τα ηλεκτρονικά τσιγάρα εξελίχθηκαν σε αυτά της **δεύτερης γενιάς** - από τα μέσα του 2010. Είχαν μια μεγάλη μπαταρία που διαρκούσε πολύ (1-2 ημέρες), ενεργοποιούνταν με κουμπί και όχι αυτόματα ενώ το σύστημα του ατμοποιητή είχε δεξαμενή που φαινόταν. Οι συσκευές αυτές είχαν το μειονέκτημα ότι αν δεν ήξερε ο χρήστης να τα λειτουργεί σωστά, υπήρχε διαρροή των υγρών (όταν υπάρχει παρατεταμένη χρήση, η συσκευή θερμαίνεται πολύ με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προλάβει να ατμοποιήσει όλο το υγρό, έτσι εξέρχεται από το στόμιο και υγρό, που δεν έχει ατμοποιηθεί, στο στόμα του χρήστη). Η συγκεκριμένη σειρά υπάρχει και σήμερα και απευθύνεται πλέον σε μέτριας χρήσης καπνιστές, ενώ σήμερα έχει τελειοποιηθεί το σύστημα και δεν υπάρχουν διαρροές υγρών.



Εικόνα 7: 2ης γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα

Τα **τρίτης γενιάς** (2011-2012) ήταν αυτά που είχαν τη δυνατότητα να ρυθμίζει ο χρήστης τις προτιμήσεις του. Ρυθμιζόταν η τάση της μπαταρίας, και κατά επέκταση η ισχύς του ηλεκτρονικού τσιγάρου, ώστε να δίνει περισσότερο ή λιγότερο ρεύμα. Ο χρήστης μπορεί πλέον να ρυθμίζει πόσος αέρας θα περνάει σε κάθε εισπνοή κι αυτό καθορίζει και την ποσότητα του ατμού και τη ροή του. Τα ηλεκτρονικά τσιγάρα τρίτης γενιάς συνοδεύτηκαν και με μπαταρίες πολύ μεγάλης διάρκειας και με ατμοποιητές υπερηψηλής απόδοσης, που καθορίζουν την ποσότητα του ατμού που παράγεται για το ίδιο πάτημα του κουμπιού, όπως και να παρέχουν μεγάλη ποσότητα νικοτίνης που τη χρειάζεται ο πολύ εθισμένος καπνιστής.



Εικόνα 8: 3ης γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα

Τα **τέταρτης γενιάς** ηλεκτρονικά τσιγάρα (2013-2016) «σκέφτονται» για τον χρήστη και τον προστατεύουν. Αντί να ρυθμίζει ο χρήστης πόσο μεγάλη θα είναι η εισπνοή άρα και η ποσότητα της νικοτίνης που θα προσλαμβάνει, ρυθμίζει τη θερμοκρασία που θέλει να λειτουργεί. Όσο πιο ψηλή θερμοκρασία τόσο περισσότερος ατμός. Άρα αν δεν μπορεί να αποδώσει τη θερμοκρασία που ζητά ο χρήστης, δεν παρέχει εισπνοή για το χρήστη. Αυτό συμβαίνει όταν δεν υπάρχει υγρό στον ατμοποιητή ή αν έχει χαλάσει οπότε και μέχρι τώρα μας έδινε την αίσθηση του καμένου.

Ειδικότερα, οι νέες σύγχρονες συσκευές ηλεκτρονικών τσιγάρων με έλεγχο θερμοκρασίας, είναι εφοδιασμένες από μια πλακέτα ηλεκτρονικού κυκλώματος με ένα μικροεπεξεργαστή. Αυτή η πλακέτα είναι εγκατεστημένη στο κουτί της μπαταρίας (box mod). Ο επεξεργαστής αυτός ελέγχει σε πραγματικό χρόνο (real time) την θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο υλικό του σύρματος της αντίστασης του ατμοποιητή, αλλά και τα ρεύματα εξόδου από την συσκευή της μπαταρίας. Αυτό επιτυγχάνεται όταν το κύκλωμα ελέγχει συνεχώς τις αλλαγές της τιμής της αντίστασης στο υλικό του σύρματος. Για να μπορεί βέβαια να λειτουργεί αυτό το σύστημα, οι αντιστάσεις των ατμοποιητών με έλεγχο θερμοκρασίας, είναι κατασκευασμένες από ειδικά υλικά με σταθερά κράματα που έχουν σταθερές αποκλίσεις αντίστασης από την μεταβολή της θερμοκρασίας. Έως τώρα, τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί με αυτό το σύστημα είναι το νικέλιο, το τιτάνιο και το ανοξείδωτο ατσάλι.



Εικόνα 9: 4ης γενιάς ηλεκτρονικά τσιγάρα

Τα ηλεκτρονικά τσιγάρα εξελίσσονται συνέχεια και υπάρχουν ήδη αυτά που προσφέρουν ακόμα περισσότερες ρυθμίσεις για να προσαρμόζονται στις προτιμήσεις του χρήστη, ενώ παρέχεται και η δυνατότητα χειρισμού από το κινητό τηλέφωνο μέσω bluetooth.

IQOS (5^η γενιά ηλεκτρονικών τσιγάρων)

Το **θερμαινόμενο τσιγάρο (IQOS)** είναι ένα σύστημα που λειτουργεί θερμαίνοντας τον καπνό και όχι καίγοντάς τον. Για την χρήση του, μία ειδικά σχεδιασμένη ράβδος καπνού τοποθετείται μέσα στην συσκευή. Καθώς η συσκευή ξεκινάει να θερμαίνει τον καπνό, ελευθερώνει ατμό, ο οποίος περιέχει νικοτίνη και έχει την γεύση του παραδοσιακού τσιγάρου. Σύμφωνα με την εταιρεία που κυκλοφορεί το προϊόν της κατηγορίας αυτής, λόγω του ότι η ράβδος καπνού δεν καίγεται, ο ατμός περιέχει σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα επιβλαβών χημικών ουσιών από αυτά που βρέθηκαν στον καπνό του συμβατικού τσιγάρου. Το Δεκέμβριο του 2016, η Philip Morris International υπέβαλε αίτηση στον Αμερικανικό Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων για το IQOS ώστε να εγκριθεί ως προϊόν καπνού μειωμένου κινδύνου. Η συσκευή είναι η πρώτη από μία ποικιλία προϊόντων που ονομάζονται «ελεύθερου καπνίσματος» ή «προϊόντα μειωμένου κινδύνου» (RRPs) τα οποία διατίθενται στο εμπόριο από την Philip Morris International.



Εικόνα 10: Θερμαινόμενο τσιγάρο IQOS από την Philip Morris International

Το IQOS διατίθεται προς το παρόν στον Καναδά, την Κολομβία, τη Δανία, τη Γαλλία, τη Γερμανία, την Ελλάδα, την Ιταλία, το Ισραήλ, την Ιαπωνία, το Καζακστάν, τη Λιθουανία, το Μονακό, τις Κάτω Χώρες, τη Νέα Ζηλανδία, την Ελβετία, την Ουκρανία και το Ηνωμένο Βασίλειο και σε ορισμένα καταστήματα Duty Free. Εκτός από το IQOS η PMI έχει παρουσιάσει και προϊόντα καπνού θερμαινόμενα με άνθρακα (Carbon-Heated Tobacco Product – TEEPS). Εκτός από τις δύο θερμαινόμενες πλατφόρμες προϊόντων καπνού (IQOS και TEEPS), αναπτύσσουν επίσης δύο πλατφόρμες προϊόντων που περιέχουν νικοτίνη αλλά όχι καπνό! Η μία πλατφόρμα θερμαίνει ένα υγρό που περιέχει νικοτίνη και γεύσεις και η άλλη πλατφόρμα παράγει ατμό από χημική αντίδραση μεταξύ νικοτίνης και ασθενούς οργανικού οξέος.

1.5 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ

Ο πρώτος αντικαπνιστικός νόμος εισήχθη με βασιλικό διάταγμα από τον Όθων στην Ελλάδα το 1856, που απαγόρευε το κάπνισμα σε δημόσια κτίρια που είναι χώροι εργασίας για την προστασία της υγείας των καπνιστών και μη καπνιστών. Ο νόμος του 2002 απαγόρευε φαινομενικά το κάπνισμα, αλλά παρέμεινε από σχεδιασμού στο μεγαλύτερο μέρος του ανεφάρμοστος. Το 2008 ψηφίστηκε αυστηρότερος νόμος που άρχισε να εφαρμόζεται από 1/07/2009. Ο σχετικός νόμος 3730/2008 απαγόρευσε το κάπνισμα σε όλους τους κλειστούς δημόσιους χώρους, σταθμούς μεταφοράς, ταξί και επιβατικά πλοία όπως και σε όλους τους κλειστούς δημόσιους χώρους (συμπεριλάμβανε και τους χώρους νυχτερινής διασκέδασης). Η Ολομέλεια της Ευρωβουλής το 2014 ψήφισε την αναθεωρημένη οδηγία για τα προϊόντα

καπνού και για πρώτη φορά έφερε στο προσκήνιο το ηλεκτρονικό τσιγάρο, το οποίο νομιμοποιεί και ορίζει κανόνες για την ελεύθερη διακίνηση του. Η Ευρωπαϊκή επιτροπή ήθελε να ρυθμιστούν ως φάρμακα γεγονός που ουσιαστικά θα σήμαινε την ολοκληρωτική απαγόρευση της κυκλοφορίας του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Οι Ευρωβουλευτές όμως δίνοντας βάση στους πολίτες αλλά και στις έρευνες της επιστημονικής κοινότητας που ανέφεραν ότι οι αυστηροί περιορισμοί στο προϊόν θα είχαν ως αποτέλεσμα να εξαφανίσουν ένα πολύτιμο εργαλείο για την μείωση των βλαβερών συνεπειών του καπνίσματος, αρνήθηκαν να επιτρέψουν μια τέτοια απαγόρευση.

Ο αντικαπνιστικός νόμος 4419/2016 πέρασε στην Ελλάδα και έγινε προσαρμογή της Ελληνικής νομοθεσίας με την ισχύουσα Ευρωπαϊκή και δημοσιεύτηκε στο ΦΕΚ 174/Α/20-9-2016. Στον αντικαπνιστικό νόμο 4419/2016 εντάχθηκε και το ηλεκτρονικό τσιγάρο. Με το νόμο αυτό έχουμε απαγόρευση του ηλεκτρονικού τσιγάρου σε δημόσιους χώρους.

Ο νόμος 4419/2016 περιλαμβάνει 31 άρθρα, κατάλογο 14 λεκτικών προειδοποιήσεων κατά του καπνίσματος, 42 εικόνες κατά του καπνίσματος. Ειδικότερα για το ηλεκτρονικό τσιγάρο τα σημαντικότερα σημεία στο άρθρο 18 του νόμου 4419/2016 (Άρθρο 20 της Οδηγίας 2014/40/ΕΕ) είναι:

1. Οι εισαγωγείς και οι κατασκευαστές ηλεκτρονικών τσιγάρων καθώς και υγρών αναπλήρωσης πρέπει να κοινοποιούν ένα εξάμηνο πριν την διάθεση των προϊόντων φάκελο στην διεύθυνση ψυχικής υγείας του υπουργείου υγείας με τις ακόλουθες πληροφορίες:
 - επωνυμία και στοιχεία επικοινωνίας κατασκευαστή
 - κατάλογο όλων των συστατικών και όλων των εκπομπών από την χρήση τους ανά μάρκα και τύπο
 - τοξικολογικά δεδομένα με τα συστατικά και τις εκπομπές τους όταν θερμαίνονται
 - δοσολογία και πρόσληψη νικοτίνης
 - περιγραφή διαδικασίας παραγωγής
2. Το υγρό που περιέχει νικοτίνη να διατίθεται στην αγορά σε περιέκτες ως 10mL και η νικοτίνη να μην υπερβαίνει τα 20 mg/mL, ενώ θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υψηλής καθαρότητας συστατικά.

3. Τα ηλεκτρονικά τσιγάρα θα πρέπει να χορηγούν στο χρήστη την νικοτίνη σε σταθερά επίπεδα.
4. Να περιέχουν τα υγρά αναπλήρωσης καθώς και τα ηλεκτρονικά τσιγάρα ενημερωτικό φυλλάδιο χρήσης με αντενδείξεις, προειδοποιήσεις και τυχόν βλαβερές συνέπειες
5. Απαγορεύτηκε η προώθηση ηλεκτρονικών τσιγάρων στο διαδίκτυο, στο τύπο, στο ραδιόφωνο, στη τηλεόραση καθώς και σε άλλα έντυπα.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με το άρθρο 7 του νόμου 4419/2016 απαγορεύεται στα υγρά αναπλήρωσης να περιέχουν ως πρόσθετα: βιταμίνες, καφεΐνη, ταυρίνη και πρόσθετα που έχουν ιδιότητες ΚΜΤ (Καρκινογόνες, Μεταλλαξογόνες, Τοξικές στην αναπαραγωγή) πριν την καύση τους.

1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΤΣΙΓΑΡΟ ΚΑΙ ΕΦΗΒΕΙΑ

Ορισμένοι επιστήμονες φοβούνται ότι το ηλεκτρονικό τσιγάρο μετατρέπεται σε μόδα στις μικρές ηλικίες. Μπορεί άλλωστε να το προμηθευθεί κάποιος εύκολα από το διαδίκτυο ενώ κυκλοφορεί και σε ελκυστικές γεύσεις, όπως καρπούζι ή μάνγκο. Μια μελέτη που διεξήχθη σε παιδιά ηλικίας 13-18 ετών στη Νότια Κορέα από ερευνητές του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνιας στο Σαν Φρανσίσκο έδειξε ότι το 9,4% των εφήβων στην Κορέα έχουν δοκιμάσει ηλεκτρονικό τσιγάρο και το 4,7% καπνίζουν ηλεκτρονικό τσιγάρο. Στην έρευνα που έγινε με προσαρμογή των δημογραφικών στοιχείων κατέληξαν στο ότι είναι πιο πιθανό να καπνίσουν ηλεκτρονικό τσιγάρο οι ήδη καπνιστές παρά αυτοί που δεν καπνίζουν [2].

1.7 Ο ΔΙΧΑΣΜΟΣ ΠΕΡΙ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

Τόσο στην Ελλάδα όσο και σε όλο τον υπόλοιπο κόσμο υπάρχει έντονος διχασμός και διάσταση απόψεων μεταξύ των επιστημόνων για την καταλληλότητα του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

1.7.1 ΟΙ ΔΥΟ ΕΠΙΣΤΟΛΕΣ ΣΤΟΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ ΥΓΕΙΑΣ (WHO)

Το ηλεκτρονικό τσιγάρο έχει διχάσει την επιστημονική κοινότητα, ατράνταχτο επιχείρημα είναι οι δύο επιστολές που στάλθηκαν προς την γενική διευθύντρια

του παγκόσμιου οργανισμού υγείας (WHO). Την πρώτη επιστολή την συνυπογράφουν 53 επιστήμονες (εκ των οποίων οι περισσότεροι καθηγητές πανεπιστημίων) μεταξύ αυτών και δύο Έλληνες. Σε αυτή την επιστολή αναφέρουν ότι οι άνθρωποι καπνίζουν για τη νικοτίνη αλλά πεθαίνουν από τον καπνό. Ειδικότερα σημειώνουν ότι ο θάνατος οφείλεται στην εισπνοή σωματιδίων πίσσας και τοξικών αερίων που εισέρχονται στους πνεύμονες, ενώ υπογραμμίζουν ότι υπάρχουν πλέον συσκευές (ηλεκτρονικό τσιγάρο) που υποκαθιστούν τα τσιγάρα αλλά με πολύ χαμηλό κίνδυνο. Πιστεύουν ότι είναι αντιπαραγωγικό να απαγορευτούν οι διαφημίσεις για τα ηλεκτρονικά τσιγάρα. Καταλήγουν στο ότι δεν υπάρχουν αποδείξεις προς το παρόν για κίνδυνο της υγείας από τις εκπομπές του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Την 2^η επιστολή συνυπογράφουν 129 επιστήμονες εκ των οποίων και ο καθηγητής Ιατρικής Stanton Grantz που θεωρείται πρωτοπόρος στον αγώνα κατά του καπνίσματος. Σε αυτή την επιστολή αναφέρουν πως όσα υποστήριξε η ομάδα επιστημόνων στην 1^η επιστολή αντικρούονται από διαθέσιμα στοιχεία ή δεν υπάρχουν αποδείξεις για αυτά. Επιπρόσθετα, υποστηρίζουν ότι υπάρχουν αποδεικτικά στοιχεία ότι οι εκπομπές από ηλεκτρονικά συστήματα παροχής νικοτίνης απελευθερώνουν αρκετές τοξικές ουσίες. Σ' αυτές τις ουσίες περιλαμβάνονται νιτροζαμίνες, πτητικές οργανικές ενώσεις (ΠΟΕ) και καρκινογόνες όπως το βενζόλιο καθώς και μόλυβδο, νικέλιο κ.α, ενώ για τα λεγόμενα τους στην επιστολή τους υπάρχει πλούσια παραπομπή σε δημοσιεύσεις που έχουν γίνει [3,4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

Τα συστατικά των υγρών ηλεκτρονικού τσιγάρου περιλαμβάνουν νικοτίνη, γλυκερίνη, προπυλενογλυκόλη, νερό, καρβονύλια, πτητικές οργανικές ενώσεις (ΠΟΕ), νιτροζαμίνες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥΣ), μέταλλα, αιθανόλη, αιθυλένιο, διαιθυλενογλυκόλη, αρωματικές ενώσεις και φαινολικές ενώσεις. Επιπλέον, νέες μορφές ρύπων που δεν υπήρχαν στο υγρό μπορούν επίσης να απελευθερωθούν με τη μορφή αερολύματος ύστερα από την θέρμανση του υγρού όπως CO, CO₂, αλδεΐδες, λιπαρά οξέα, κλπ. Θεωρητικά, τα συστατικά της υγρής φάσης θα περίμενε κανείς να είναι τα ίδια και στην φάση ατμών. Πρακτικά όμως αυτό δεν συμβαίνει! Τα δύο κύρια σημεία για την σύσταση της φάσης ατμού είναι η σύσταση της υγρής φάσης καθώς και οι συνθήκες εξάτμισης και η παραγωγή δευτερογενών προϊόντων κατά την θέρμανση των υγρών του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

2.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Η υγρή φάση αποτελείται από διαλύτη (προπυλενογλυκόλη ή/και φυτική γλυκερίνη), νικοτίνη, νερό/αιθανόλη, γεύσεις ή/και άλλα πρόσθετα καθώς και ακαθαρσίες (από την κατασκευή των ανωτέρω συστατικών).

2.1.1 ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Τα βασικά συστατικά που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες των υγρών του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι η Προπυλενογλυκόλη (PG) και η Φυτική Γλυκερίνη (VG) (ή αλλιώς και γλυκερόλη). Οι PG και VG είναι οι κύριοι διαλύτες των ηλεκτρονικών τσιγάρων, αναφέρονται επίσης ως υγραντικά ή γαλακτωματοποιητές που διαμορφώνουν την σύνθεση του διαλύματος [5]. Σε κάποιες περιπτώσεις, μπορεί να περιέχονται και αλκοόλες ή και άλλες ουσίες. Οι διάφορες αρωματικές ουσίες (βανίλια, καραμέλα, καφέ, γεύση καπνού, φρούτα) ή πρόσθετα διαλύονται σε αυτούς τους διαλύτες σε διάφορες συγκεντρώσεις [6]. Τα πρώτα υγρά, χρησιμοποιούσαν ως βασικό διαλύτη την προπυλενογλυκόλη. Ωστόσο, επειδή άρχισαν να αναφέρονται κάποιοι ερεθισμοί στο λαιμό ή και κάποιες αλλεργίες, άρχισε εναλλακτικά να χρησιμοποιείται και η φυτική γλυκερίνη, μια ουσία αρκετά πιο παχύρευστη

από την προπυλενογλυκόλη, πιο ευχάριστη για το λαιμό, αλλά γενικά και πιο λιπαρή. Λόγω της πιο πυκνής της σύστασης, παράγει και πιο πυκνό και πιο πλούσιο ατμό από την PG και έτσι προτιμάται ίσως περισσότερο. Συγκριτικά σε επίπεδο χρήσης, θα μπορούσαν να αναφερθούν και για τις δύο τα εξής: A) PG: Αρκετά ρευστή χωρίς να απαιτείται συνήθως η περαιτέρω αραίωσή της με νερό, αναδεικνύει καλύτερα τις αρωματικές ουσίες και προσφέρει λιγότερο ατμό. Κάποιοι παρουσιάζουν αλλεργίες.

B) VG: Αρκετά παχύρρευστη που συνήθως χρειάζεται αραίωση με νερό (καθαρό, χωρίς άλατα) σε ένα ποσοστό 15%, προσφέρει πολύ περισσότερο ατμό. Κάποιοι με προβλήματα στο γαστρεντερικό, παρουσιάζουν δυσανεξίες, λόγω της λιπαρότητάς της. Οι περισσότεροι αμιστές που κατασκευάζουν μόνοι τους τα υγρά, εάν δεν έχουν κάποιο πρόβλημα αλλεργίας ή δυσανεξίας, χρησιμοποιούν και τις δύο σε ποσοστά που προτιμούν ώστε να πετύχουν το αποτέλεσμα που τους αρέσει.

Η προπυλενογλυκόλη, που ονομάζεται επίσης 1,2-προπανοδιόλη, είναι μια συνθετική οργανική ένωση με μοριακό τύπο $C_3H_8O_2$. Είναι ένα ιξώδες άχρωμο υγρό, το οποίο είναι σχεδόν άοσμο, αλλά έχει μια ελαφρώς γλυκιά γεύση. Χημικά ταξινομείται στις διόλες και είναι αναμίξιμη με ευρύ φάσμα διαλυτών, συμπεριλαμβανομένων νερού, ακετόνης και χλωροφορμίου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, διαθέτει τον αριθμό E1520 για τις εφαρμογές της σε τρόφιμα. Η προπυλενογλυκόλη είναι μια ουσία που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε τρόφιμα (χρησιμοποιείται σε ποτά με βάση τον καφέ, υγρά γλυκαντικά, παγωτό, γαλακτοκομικά προϊόντα και σόδα) [7] και καλλυντικά, όμως δεν έχει μελετηθεί αποτελεσματικά για χρήση παρόμοια με αυτήν του ηλεκτρονικού τσιγάρου δηλαδή για παρατεταμένη εισπνοή και για μακροχρόνια κατανάλωση. Όμως, κυκλοφορεί και χρησιμοποιείται πολλά χρόνια σε τρόφιμα και σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει δείχνουν ότι είναι ακίνδυνη και ασφαλής για τη συγκεκριμένη χρήση. Θα χρειαστούν πολύχρονες μελέτες και έρευνες για να αποδειχθεί εάν προκαλεί άλλες παρενέργειες όταν χρησιμοποιείται για εισπνοή. Η προπυλενογλυκόλη δεν προκαλεί ευαισθητοποίηση και δεν έχει αποδειχθεί ότι είναι καρκινογόνος ή γονιδοτοξική. Τα σημεία βρασμού της προπυλενογλυκόλης είναι 188,2 °C και της γλυκερόλης 290 °C. Το εξατμιζόμενο υγρό συμπυκνώνεται αμέσως μετά

το σημείο θέρμανσης σχηματίζοντας ένα αερόλυμα το οποίο είναι ορατό με την εμφάνιση του καπνού. Αυτό το αερόλυμα περιέχει σταγονίδια υγρού ή/και λεπτά στερεά σωματίδια. Η αποτελεσματική εξάτμιση των διαλυτών χρειάζεται τον θερμαντή να λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία πυρόλυσης). Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση σε υψηλές θερμοκρασίες με έλλειψη οξυγόνου / αέρα (παρουσία οξυγόνου: καύση ή οξειδωση). Οι οργανικές ενώσεις παράγουν CO / CO₂ παρουσία του αέρα, ωστόσο, η πυρόλυση παράγει ακόρεστες ενώσεις ή προϊόντα μερικής οξειδωσης. Μερικά από αυτά τα προϊόντα είναι τοξικά και άλλα είναι πρόδρομα για το σχηματισμό στερεών σωματιδίων.

2.1.2 ΝΙΚΟΤΙΝΗ

Η νικοτίνη είναι ένα υγροσκοπικό, υδατοδιαλυτό ελαιώδες και σχετικά εύφλεκτο υγρό. Το μόριο της αποτελείται από ένα δακτύλιο πυριδίνης και ένα δακτύλιο πυρρολιδίνης. Ως τυπική αζωτούχος βάση σχηματίζει άλατα με οξέα και στον καπνό βρίσκεται ως άλας με διάφορα συνήθη οξέα του φυτικού κόσμου, όπως το κιτρικό και το μηλικό οξύ. Κατά το κάπνισμα μικρό μόνο ποσοστό της νικοτίνης εισπνέεται, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό της καίγεται. Η νικοτίνη παράγεται με εκχύλιση των φύλλων καπνού, αφού προηγουμένως αυτά υγρανθούν με διάλυμα ισχυρής βάσης για να απελευθερωθεί η νικοτίνη από τα άλατά της. Η νικοτίνη έχει χρησιμοποιηθεί σε εντομοκτόνα σκευάσματα για ψεκασμούς καλλιεργειών σε θερμοκήπια. Έχει το πλεονέκτημα ότι τα επιβλαβή έντομα δεν αναπτύσσουν ανοχή απέναντί της και επίσης αναφέρεται ότι δεν βλάπτει χρήσιμα ή αβλαβή έντομα. Κατά το κάπνισμα αναπτύσσεται θερμοκρασία 650-700 °C στο κύριο ρεύμα του καπνού (main stream smoke) του τσιγάρου που εξατμίζει την νικοτίνη και καίει το μεγαλύτερο ποσοστό της. Το μέσο τσιγάρο περιέχει 8-9 mg νικοτίνης, από τα οποία ο καπνιστής εισπνέει περίπου 1 mg. Με την είσοδο των ατμών της νικοτίνης στους πνεύμονες απορροφάται ταχύτατα από το κυκλοφορούν αίμα και διαπερνά πολύ εύκολα τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, ένα είδος "φίλτρου" το οποίο προστατεύει το κεντρικό νευρικό σύστημα από βλαβερές ουσίες που θα εισέρχονταν στην κυκλοφορία του αίματος. Κατά μέσον όρο αρκούν μόλις 7 δευτερόλεπτα για να φθάσει η νικοτίνη στον εγκέφαλο μετά την εισπνοή του

καπνού. Η ημιζωή της νικοτίνης στο σώμα είναι περίπου 2 ώρες και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.

Μεταβολισμός της νικοτίνης: Η νικοτίνη μεταβολίζεται κατά 80-90% στο ήπαρ από τα κυτοχρωμικά ένζυμα P450 (κυρίως τα CYP2A6 και CYP2B6) και σε μικρότερο ποσοστό στους πνεύμονες. Κατά κύριο λόγο μετατρέπεται σε κοτινίνη και σε μικρότερο ποσοστό σε N-οξειδίο της νικοτίνης. Τα επίπεδα της συγκέντρωσης κοτινίνης (και του υδροξυλιωμένου παραγώγου της trans-3-υδροξυκοτινίνης) σε βιολογικά υγρά αποτελούν δείκτη των καπνιστικών συνηθειών ενός ατόμου. Σε αντίθεση με τη νικοτίνη, ο χρόνος ημιζωής της κοτινίνης στο σώμα είναι πολύ μεγαλύτερος (μέχρι και 24 ώρες) και οι προσδιορισμοί αυτοί πραγματοποιούνται σχετικά εύκολα με υγροχρωματογραφία. Συχνά, ασφαλιστικές εταιρείες ζητούν τον προσδιορισμό της κοτινίνης σε δείγματα αίματος υποψήφιων πελατών τους για να διαπιστωθεί αν αυτοί είναι καπνιστές και να καθορίσουν ανάλογα τα ασφάλιστά τους.

Απομάκρυνση της νικοτίνης: Το αίμα απαλλάσσεται μέσω των νεφρών από τη νικοτίνη και τους μεταβολίτες της που έτσι αποβάλλονται με τα ούρα. Επίσης νικοτίνη εκκρίνεται και στο σάλιο και είναι χαρακτηριστική η πικρή γεύση που αισθάνονται στο στόμα τους οι καπνιστές. Από το σάλιο περνάει στο στομάχι και μέσω του λεπτού εντέρου η νικοτίνη επανέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος, γεγονός που ερμηνεύει ένα είδος διακυμάνσεων της συγκέντρωσής της στο αίμα κατά τη διακοπή του καπνίσματος. Κατά την εγκυμοσύνη, η νικοτίνη διαπερνά εύκολα τον πλακούντα και έχει βρεθεί στο αμνιακό υγρό που περιβάλλει το έμβρυο, όπως επίσης και στο αίμα των νεογνών. Ακόμη, νικοτίνη έχει βρεθεί και στο γάλα θηλασμού καπνιστριών.

Οξεία δηλητηρίαση από νικοτίνη: Οξεία δηλητηρίαση από νικοτίνη μπορεί να συμβεί σε εργαζόμενους με νικοτινούχα φυτοφάρμακα, κατά τη μάσηση μεγάλης ποσότητας καπνού, όπως και κατά την υπερβολική κατανάλωση νικοτινούχων υποκατάστατων του τσιγάρου (π.χ. τσίχλες νικοτίνης). Στα συμπτώματα περιλαμβάνονται: ναυτία, εμετοί, σιελόρροια, ζάλη, σύγχυση και αδυναμία. Σε μεγαλύτερες δόσεις (>50-60 mg νικοτίνης για ενήλικες) παρουσιάζονται κατά σειρά: πτώση αρτηριακής πίεσης, δυσκολία αναπνοής, καρδιακή αρρυθμία, συσπάσεις, αδυναμία αναπνοής και τέλος θάνατος. Δεν

υπάρχει αντίδοτο για περιπτώσεις οξείας δηλητηρίασης από νικοτίνη και η μόνη αντιμετώπιση βασίζεται στην καταπολέμηση των συμπτωμάτων και στην αναπνευστική υποστήριξη [8].

Νικοτίνη και καρκίνος: Η νικοτίνη διαπιστώθηκε ότι δεν είναι η ίδια καρκινογόνος ή μεταλλαξογόνος ουσία. Ωστόσο, συνδέεται έμμεσα με τον καρκίνο διότι διαπιστώθηκε σε πειράματα *in vitro* και *in vivo* ότι διεγείρει τους μηχανισμούς αγγειογένεσης και ο σχηματισμός νέων αγγείων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την τροφοδοσία με αίμα και επομένως την ανάπτυξη ενός κακοήθους όγκου [9].

2.1.3 ΓΕΥΣΕΙΣ / ΑΡΩΜΑΤΑ

Μέχρι το 2015 υπήρχαν πάνω από 7.000 διαφορετικά είδη υγρών αναπλήρωσης που ήταν εμπορικά διαθέσιμα [10]. Οι γεύσεις χρησιμοποιούνται για να καλύψουν την δυσάρεστη γεύση της νικοτίνης ή/και να δώσουν άλλη γεύση. Μερικές γεύσεις είναι επιβλαβείς, ερεθιστικές ή τοξικές, αλλά βρίσκονται στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Στις γλυκές γεύσεις των υγρών των ηλεκτρονικών τσιγάρων έχει βρεθεί διακετύλιο [11].

Το διακετύλιο είναι μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο $C_4H_6O_2$. Είναι ένα κίτρινο/πράσινο υγρό με έντονα βουτυρώδη γεύση. Το διακετύλιο εμφανίζεται φυσικά σε αλκοολούχα ποτά και προστίθεται σε μερικά τρόφιμα για να μεταδώσει τη γεύση του βουτύρου. Το διακετύλιο περιέχεται σε μια ποικιλία γεύσεων εκτός από το άρωμα βουτύρου και η χρήση του δεν περιορίζεται μόνο στην παραγωγή ποπ-κορν αλλά χρησιμοποιείται και σε πολλά άλλα τρόφιμα για να τους δώσει ένα ευρύ φάσμα γεύσεων πέρα από το άρωμα βουτύρου όπως καραμέλα, βούτυρο, φράουλα κ.α. Ωστόσο, το διακετύλιο και παρόμοιες αρωματικές χημικές ουσίες, σαν κι αυτή που περιέχεται στη γεύση βουτύρου των ποπ-κόρν, χρησιμοποιούνται και στα ηλεκτρονικά τσιγάρα, για να επιτευχθούν πολλές ακόμη γεύσεις, όπως για παράδειγμα, γεύση φρούτων, αλκοόλ, καραμέλας.

Η αποφρακτική βρογχιολίτιδα είναι μια σοβαρή και μη αναστρέψιμη ασθένεια των πνευμόνων η οποία προκαλείται όταν εισπνέεται διακετύλιο σε μεγάλες ποσότητες. Η πάθηση είχε παρατηρηθεί για πρώτη φορά σε εργάτες που δούλευαν σε εργοστάσια παραγωγής τροφίμων όπου κατά την παραγωγή

εκλύονταν διακετύλιο. Η ασθένεια αυτή έχει ονομασθεί διεθνώς ως pop-corn lung.

2.1.4 ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Πέρα από διαλύτη (προπυλενογλυκόλη ή/και φυτική γλυκερίνη), νικοτίνη, νερό/αιθανόλη, γεύσεις ή/και άλλα πρόσθετα τα οποία αναγράφονται και στην συσκευασία των υγρών, σε αναλύσεις υγρών αναπλήρωσης έχουν βρεθεί και άλλες ενώσεις.

2.1.4.1 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ

Τα καρβονύλια είναι από τα κύρια συστατικά που έχουν ανιχνευτεί στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Μεταξύ των διαφόρων καρβονυλίων έχουν ανιχνευτεί ακεταλδεΰδη, φορμαλδεΰδη και η ακρολεΐνη [12]. Ακόμα έχουν ανιχνευτεί ακετόνη, προπανάλη, βουτανάλη [13]. Μία σχέση μεταξύ καρβονυλίων και καρκίνου του πνεύμονα έχει προταθεί, η οποία απαιτεί την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών για τον προσδιορισμό καρβονυλίων χαμηλού επιπέδου [14].

2.1.4.2 ΠΗΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ)

Γενικά, οι πηητικές οργανικές ενώσεις δεν πρέπει να υπάρχουν στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων εκτός εάν περιλαμβάνονται ως ακαθαρσίες. Ως εκ τούτου, η πιθανότητα εμφάνισής τους είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τα καρβονύλια. Υπάρχει δημοσιευμένη έρευνα που αναφέρει τον εντοπισμό βενζολίου σε υγρά ηλεκτρονικών τσιγάρων [15]. Σε άλλη έρευνα έχουν ανιχνευτεί βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, στυρένιο, βενζαλδευδη, 1,3-πενταδιένιο, 2 μέθυλο φουράνιο (Το 2-μεθυλοφουράνιο είναι ένα εύφλεκτο, αδιάλυτο στο νερό υγρό με οσμή σοκολάτας, που χρησιμοποιείται ως αρωματική ουσία με δυνατότητα χρήσης σε εναλλακτικά καύσιμα), m(p) ξυλένιο (2 ισομερή, δεν μπόρεσε να γίνει ο διαχωρισμός του m- ξυλενίου και του p- ξυλενίου) , o- ξυλένιο [13].

2.1.4.3 ΝΙΤΡΟΖΑΜΙΝΕΣ

Οι περισσότερες νιτροζαμίνες είναι καρκινογόνες ενώσεις. Οι νιτροζαμίνες εμφανίζονται σε προϊόντα λάτεξ, όπως μπαλόνια, και σε πολλά τρόφιμα και άλλα αναλώσιμα [16]. Οι νιτροζαμίνες που είναι γνωστές από τον καπνό του

τσιγάρου είναι η N-νιτροζοαναβασίνη [N-nitrosoanabesine (NAB)], η N-νιτροζοαναβατίνη [N-nitrosoanatabine (NAT)], η N-νιτροζονορνικοτίνη [N-nitrosopornicotine(NNN)], και η 4- (μεθυλο νιτροζοαμινο) -1- (3-πυριδυλο) -1-βουτανόνη [4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK)]. Μεταξύ αυτών οι NNN και NNK κατηγοριοποιούνται ως καρκινογόνες ενώσεις για τον άνθρωπο [17]. Τα επίπεδα των νιτροζαμινών στο ηλεκτρονικό τσιγάρο βρίσκονται σε επίπεδο ίχνους [18]. Η παρουσία νιτροζαμινών σε υγρά ηλεκτρονικών τσιγάρων μετρήθηκε μεταξύ κάτω του ορίου ανίχνευσης και 2,16 ng / ανταλλακτικό φίλτρο. Έχουν ανιχνευτεί οι NNK, NAT, NAB.

2.1.4.4 ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ ΤΟΥ ΚΑΠΝΟΥ

Στα αλκαλοειδή του καπνού ανήκουν οι: νικοτίνη, νορνικοτίνη, μιοσμίνη, αναβασίνη, αναβατίνη και η κοτινίνη που βρίσκονται στον καπνό του τσιγάρου. Στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων έχουν βρεθεί αλκαλοειδή του καπνού [13].

2.1.4.5 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα ιόν υδροξυλίου συνδεδεμένο σε αρωματικό δακτύλιο. Ο ανθρακικός τους σκελετός περιλαμβάνει έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους με ένα ή περισσότερα υδροξύλια (OH) συνδεδεμένο(-α) με άλλους υποκατάστατες και διακρίνονται σε 15 βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη χημική τους δομή. Στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων έχουν ανιχνευτεί πάρα-διυδρόξυ βενζόλιο, όρθο-διυδρόξυ βενζόλιο, φαινόλη, m(p) κρεσόλη (αδυναμία διαχωρισμού μέτα και πάρα κρεσόλης) και όρθο-κρεσόλη [13].

Οι κρεσόλες είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι μεθυλοφαινόλες, είναι αρωματικές οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι ταξινομημένες ως φαινόλες (μερικές φορές αποκαλούμενες phenolics). Όπως συμβαίνει και με άλλους τύπους φαινολών, έτσι και οι κρεσόλες είναι αργά οξειδωμένες από τη μακροχρόνια έκθεση στο αέρα. Υπάρχουν τρεις μορφές κρεσολών που είναι μόνο ελαφρώς διαφορετικές στη χημική δομή τους: ορθο-κρεσόλη (ο-κρεσόλη), μετα-κρεσόλη (m-κρεσόλη) και παρα-κρεσόλη (p-κρεσόλη). Τα διαλύματα κρεσολών χρησιμοποιούνται ως οικιακοί καθαριστές και απολυμαντικά, στο παρελθόν είχαν χρησιμοποιηθεί ως αντισηπτικά για

χειρουργικές επεμβάσεις, αλλά πλέον έχουν αντικατασταθεί από λιγότερο τοξικές ενώσεις. Οι κρεσόλες βρίσκονται σε πολλά τρόφιμα, στο ξύλο, στο καπνό του συμβατικού τσιγάρου, στο ακατέργαστο πετρέλαιο.

2.1.4.6 ΣΟΛΑΝΕΣΟΛΗ

Η σολανεσόλη, η οποία συσσωρεύεται κυρίως σε καλλιέργειες, συμπεριλαμβανομένου του καπνού, της τομάτας, της πατάτας, της μελιτζάνας και των φυτών πιπεριάς, είναι μια ένωση πολυισοπρενοειδούς αλκοόλης μακράς αλυσίδας με εννέα μονάδες ισοπρενίου. Η χημική σύνθεση της σολανεσόλης είναι δύσκολη και ως εκ τούτου η σολανεσόλη εκχυλίζεται κατά κύριο λόγο από σολανοειδή φυτά, ιδιαίτερα φύλλα καπνού. Η σολανεσόλη χρησιμοποιείται ευρέως στη φαρμακευτική βιομηχανία ως ενδιάμεσο για τη σύνθεση φαρμάκων ουβικινόνης, όπως το συνένζυμο Q10 και η βιταμίνη K2. Η σολανεσόλη διαθέτει αντιβακτηριακές, αντιμυκητιακές, αντι-ιικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και αντι-ελκτικές δράσεις και τα παράγωγα της σολανεσόλης έχουν επίσης αντιοξειδωτικές και αντινεοπλασματικές ιδιότητες, επιπλέον των άλλων βιοδραστικών. Τα παράγωγα της σολανεσόλης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη θεραπεία της καρδιαγγειακής νόσου, της οστεοπόρωσης, του συνδρόμου επίκτητης ανοσολογικής ανεπάρκειας και της επούλωσης πληγών [19]. Σολανεσόλη έχει βρεθεί στα υγρα των ηλεκτρονικών τσιγάρων [13].

2.1.4.7 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥΣ)

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥΣ) (polycyclic aromatic hydrocarbons) είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριο τους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Οι ΠΑΥΣ αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα μεταλλαξογόνων ουσιών. Οι ουσίες αυτές, όμως, από μόνες τους δεν δρουν άμεσα σε ένα οργανισμό, αλλά χρειάζεται μεταβολική ενεργοποίηση, ώστε να σχηματιστούν χημικά ενδιάμεσα, τα οποία προκαλούν τη χημική καρκινογένεση. Σε υγρά αναπλήρωσης έχουν βρεθεί οι παρακάτω 16 χαρακτηριστικοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Ακεναφθένιο, Ναφθαλένιο, Φλουορένιο, Ακεναφθυλένιο, Φενανθρένιο, Ανθρακένιο, Πυρένιο, Φλουορανθένιο, Βενζο[b]φλουορανθένιο, Χρυσένιο, Βενζο[a]πυρένιο, Βενζο[k]φλουορανθένιο, Βενζο[a]ανθρακένιο, Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, Διβενζο[a,h]ανθρακένιο, Βενζο[ghi]περυλένιο) [13].

2.1.4.8 ΜΕΝΘΟΛΗ

Η πιο γνωστή ουσία που δημιουργεί την αίσθηση ψύχους ή δροσιάς είναι η μενθόλη (menthol), ένα τερπενοειδές, κύριο συστατικό του αιθέριου ελαίου που λαμβάνεται από το φυτό μέντα (*mentha arvensis*). Η μενθόλη βρίσκεται εκτός από την μέντα και στα αιθέρια έλαια πολλών άλλων φυτών, όπως ο δυόσμος (*mentha spicata*) και η πιπερώδης μέντα (*mentha piperita*, peppermint). Η μενθόλη είναι ένα εύτηκτο κρυσταλλικό σώμα, ελάχιστης τοξικότητας ($LD_{50} = 3,3 \text{ g/kg}$). Χρησιμοποιείται σε πλήθος διαφορετικών προϊόντων όπως σε τρόφιμα και είδη ζαχαροπλαστικής: γλυκά, καραμέλες, τσίχλες, αλκοολούχα ποτά, σε είδη προσωπικής φροντίδας: οδοντόπαστες, στοματικά διαλύματα, αποσμητικά, κολόνιες, λοσιόν, αφρούς και ζελέ ξυρίσματος, σαμπουάν, σε φαρμακευτικά σκευάσματα: αποσυμφορητικά μύτης, ζελέ και αλοιφές για εντριβές για το κρύο, σε αντιβηχικές παστίλιες, ως πρόσθετο σε αντιόξινα γαλακτώματα και παστίλιες και άλλα. Ακόμη, μενθόλη χρησιμοποιείται και για τον αρωματισμό ορισμένων τσιγάρων.

2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΤΜΟΥ

Ο ατμός του τσιγάρου περιέχει όλα τα συστατικά της υγρής φάσης όπως διαλύτες, νικοτίνη, νερό/αιθανόλη, αρώματα/προσθετικά, ακαθαρσίες. Επιπρόσθετα περιέχει προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης. Ακόμα και αν υποθέσουμε ότι όλα τα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων είναι ελεγμένα και έχουν γνωστή σύσταση, για τα προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης είναι γνωστά πολύ λίγα σήμερα. Μέχρι σήμερα, οι περισσότερες γεύσεις έχουν δοκιμαστεί και αξιολογηθεί με τη μορφή υγρού διαλύματος και όχι ατμών / αερολυμάτων, αν και είναι το τελευταίο που έρχεται σε επαφή με τους κυπελοειδούς ιστούς του πνεύμονα. Παρ' όλα αυτά, δεν γνωρίζουμε πολλά για τις πιθανές επιπτώσεις που προκαλούνται από τις αλλαγές στην γεύση λόγω μετατροπής από υγρό σε εκνέφωμα. Για την αποτελεσματική εξάτμιση των διαλυτών χρειάζεται το ηλεκτρονικό τσιγάρο να λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία πυρόλυσης). Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση ενώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες με έλλειψη οξυγόνου / αέρα (παρουσία οξυγόνου: καύση ή οξειδωση). Οι οργανικές ενώσεις παράγουν CO / CO₂ παρουσία του αέρα, ωστόσο, η πυρόλυση παράγει ακόρεστες ενώσεις ή προϊόντα μερικής οξειδωσης. Μερικά από αυτά τα προϊόντα είναι

τοξικά και άλλα είναι πρόδρομα για το σχηματισμό στερεών σωματιδίων. Τα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων υποβάλλονται σε θερμική αποσύνθεση (πυρόλυση), τα αερολύματα παράγονται συνήθως σε θερμοκρασία 100-250°C, οι θερμοκρασίες αυτές προκαλούν πυρόλυση. Η γλυκερίνη που είναι ένας από τους διαλύτες των υγρών αναπλήρωσης των ηλεκτρονικών τσιγάρων όταν πυρολύεται παράγει ακρολεΐνη. Ακόμα η αποσύνθεση των σακχάρων, λόγω υψηλής θερμοκρασίας, που περιέχονται στα υγρά αναπλήρωσης προκαλεί την απελευθέρωση αλδεϋδών συμπεριλαμβανομένης της ακρολεΐνης [20]. Όπως προαναφέρθηκε λίγα είναι γνωστά για την χημική σύσταση του εκνεφώματος του ηλεκτρονικού τσιγάρου, το οποίο είναι αυτό που τελικά στο οποίο οι χρήστες εκτίθενται. Μέχρι το 2015 μόνο 5 ερευνητικές ομάδες είχαν προσπαθήσει να χαρακτηρίσουν την αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου [21]. Παρά το γεγονός ότι αναπτύχθηκαν ηλεκτρονικά τσιγάρα για να δίνουν στον χρήστη μόνο τη νικοτίνη χωρίς άλλα επιβλαβή συστατικά, στοιχεία επιβεβαιώνουν ότι η θέρμανση των υγρών μπορεί να δημιουργήσει νέα σωματίδια χαμηλής τοξικότητας όπως νιτροζαμίνες, καρβονύλια, και βαρέα μέταλλα. Εκτός από τους διαλύτες των υγρών αναπλήρωσης και την νικοτίνη, τα αρώματα / γεύσεις που προστίθεται διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη δημιουργία αέριων ρύπων. Υπάρχει υποψία ότι ορισμένες γεύσεις που προστίθενται στα υγρά έχουν την δυνατότητα να επηρεάσουν τους νεύρο-υποδοχείς. Ωστόσο, οι κλινικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι ελάχιστες για να εκτιμηθεί με ακρίβεια η επίδραση τέτοιων στοιχείων στις φυσιολογικές δραστηριότητες του ανθρώπου [22]. Επιπλέον, νέες μορφές ρύπων που δεν υπήρχαν στο υγρό μπορούν επίσης να παραχθούν και να απελευθερωθούν με τη μορφή αερολύματος ή ατμών όπως CO, CO₂, αλδεΐδες, λιπαρά οξέα κ.τ.λ

2.2.1 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ

Τα καρβονύλια είναι μία από τις κύριες ενώσεις που απελευθερώνονται μέσω ατμών από το ηλεκτρονικό τσιγάρο. Το χαμηλό μοριακό βάρος των καρβονυλίων προκαλεί υψηλή μεταβλητότητα και υψηλή δραστικότητα, πράγμα που τα καθιστά δύσκολη στην ανάλυση. Βρέθηκαν στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, ακετόνη και ακρολεΐνη. Ο σχηματισμός της ακεταλδεΐδης και της φορμαλδεΐδης οφείλεται στην

πυρόλυση της προπυλενογλυκόλης καθώς έρχεται σε επαφή με το πηνίο θέρμανσης. Άλλα καρβονύλια που έχουν βρεθεί είναι προπανάλη, βουτανάλη [22].

2.2.2 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ) ΚΑΙ ΗΜΙΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΗΠΟΕ)

Ο καπνός των συμβατικών (κανονικών) τσιγάρων είναι γνωστό ότι απελευθερώνει διάφορους τύπους πτητικών οργανικών ενώσεων (όπως βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο και στυρένιο). Παρατηρήθηκε επίσης ότι πτητικές οργανικές ενώσεις παράγονται και στον ατμό των ηλεκτρονικών τσιγάρων αλλά σε μικρότερες ποσότητες από ότι άλλες ενώσεις (π.χ. καρβονύλια). Εντοπίστηκαν βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, βενζυλική αλκοόλη, τολουόλιο, m,p-ξυλένιο [22].

Σε δειγματοληψία των ΠΟΕ στην αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου με προσρόφηση σε συνδυασμό με θερμική εκρόφηση τους σε σύστημα αεριοχρωματογραφίας συζευγμένο με φασματομετρία μάζας (TD-GC/MS) παρατηρήθηκαν στο χρωματογράφημα 82 κορυφές. Η θερμική εκρόφηση (TD) είναι μια τεχνική ανάκτησης του δείγματος κατάλληλη για τη μέτρηση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανίχνευση των πτητικών συστατικών σε ιχνοστοιχεία. Μόνο 18 κορυφές από τις 82 ήταν παρούσες και στο χρωματογράφημα του υγρού και του ατμού, αυτό δείχνει ότι ο ατμός του ηλεκτρονικού τσιγάρου περιέχει πιο πολλές ενώσεις από ότι το υγρό αναπλήρωσης. Από τις 82 κορυφές δεν κατάφεραν να χαρακτηρισθούν οι 39. Από τις ενώσεις που εντοπίστηκαν στον ατμό ενδιαφέρον έχουν οι: φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη, ακρολεΐνη, προπανάλη, ακετόνη εξάνιο, στυρένιο, βενζαλδεΰδη και μερικά σιλοξάνια. Η ταυτοποίηση των σιλοξανίων είναι επίσης σύμφωνη με το γεγονός ότι τα πολυσιλοξάνια χρησιμοποιούνται συχνά ως πλαστικά πρόσθετα και η πλειοψηφία των ηλεκτρονικών τσιγάρων της πρώτης γενιάς, κατασκευάζονται με πλαστικά μέρη. Ακόμα βρέθηκαν προπένιο, χλωρομεθάνιο, αιθανόλη, αιθανικό οξύ, διοξείδιο του θείου, προπυλενοξειδίο [21]. Η φορμαλδεΰδη είναι γνωστό ότι προκαλεί καρκίνο και η ακεταλδεΰδη πιθανών να προκαλεί καρκίνο. Θεωρείται ότι με πυρόλυση της προπυλενογλυκόλης και της γλυκερίνης (διαλύτες των υγρών αναπλήρωσης)

σχηματίζονται φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη και ακρολεΐνη [21]. Με την χρήση θερμικής εκρόφησης με αεριοχρωματογραφία χρόνου πτήσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (TD-GC/TOF/MS) έχουν ανιχνευτεί οι: η 4 μέθυλο βενζοφαινόνη, οξικό οξύ, κιτρικό οξύ, οξικό αιθύλιο, γλυκιδόλη, γλυοξάλη, παλμιτικό οξύ, 4-οξοπεντανικό οξύ, ισοπρένιο κ.α [23]. Ακόμα έχουν βρεθεί L-λεμονένιο καθώς και βανιλίνη [24].

2.2.3 ΝΙΤΡΟΖΑΜΙΝΕΣ (TSNAs)

Νιτροζαμίνες πέρα από το υγρό αναπλήρωσης έχουν ανιχνευτεί και στην αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Να σημειωθεί ότι η νικοτίνη και τα νιτρικά άλατα είναι οι πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό νιτροζαμινών. Από τις νιτροζαμίνες ανιχνεύτηκαν οι NNN, NNK. Η μετατροπή της νικοτίνης σε νορνικοτίνη μπορεί να αυξήσει την ποσότητα της NNN και τη συνολική ποσότητα των νιτροζαμινών [22].

2.2.4 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥς)

Παρόμοια με τις νιτροζαμίνες (TSNA), οι ΠΑΥς είναι επίσης προϊόντα ελλειπών καύσεων οργανικών ενώσεων. Σε πείραμα έξι εβδομαδιαίων συνεδριών, εννέα εθελοντές έκαναν χρήση ηλεκτρονικών τσιγάρων με ή χωρίς νικοτίνη σε αεριζόμενο δωμάτιο για δύο ώρες. Έγινε ανάλυση των επιπέδων των ρύπων του ηλεκτρονικού τσιγάρου στον αέρα του εσωτερικού χώρου και παρακολούθηθηκε η επίδραση στην απελευθέρωση FeNO (κλασματικό εκπνεόμενο μονοξείδιο του αζώτου) και στο προφίλ των μεταβολικών ούρων των ατόμων. Για λόγους σύγκρισης, έγινε και ανάλυση των υγρών αναπλήρωσης των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Οι ΠΑΥς που συνδέονται με αέρια και σωματίδια προσδιορίστηκαν με συλλογή αέρα εσωτερικού χώρου με δειγματολήπτη μέσου όγκου εφοδιασμένο με μια μονάδα δειγματοληψίας που αποτελείται από είσοδο PM2.5, φίλτρο από χαλαζία και αφρό πολυουρεθάνης και έγινε ανάλυση με GC/MS. Ναφθαλένιο, ακεναφθυλένιο, ακεναφθένιο, φαινανθρένιο, φλουορένιο, ανθρακένιο, φλουορανθένιο, πυρενίου, βενζο[a]ανθρακένιου, χρυσένιο, βενζο [b] και βενζο [κ] φλουορανθένιο, βενζο[a]πυρένιο, διβενζο[a,h]ανθρακένιου, ινδενο[1,2,3-cd]-πυρένιο και βενζο[ghi]περυλένιο ανιχνεύτηκαν ως απλές ενώσεις ΠΑΥ. Οι ΠΑΥς στον αέρα εσωτερικού χώρου αυξήθηκαν κατά 20 % μετά το άτμισμα [24].

2.2.5 ΜΕΤΑΛΛΑ

Πρόσφατες μελέτες έχουν αρχίσει να επικεντρώνονται στην ανίχνευση επιπέδων ιχνών των μετάλλων (κασσίτερος, ασήμι, σίδηρος, νικέλιο και αλουμίνιο) στο αερόλυμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Ομοίως, ερευνητική ομάδα ανέλυσε τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα με φασματομετρία μάζας (ICP-MS) και διαπίστωσε τις συγκεντρώσεις αρκετών ιχνοστοιχείων μετάλλων όπως αλουμίνιο, ασβέστιο, χρώμιο, χαλκό, σίδηρο, μαγγάνιο, μαγνήσιο, νικέλιο, κασσίτερο, βανάδιο και ψευδάργυρο [24]. Ο καπνός από το συμβατικό τσιγάρο μπορεί να περιέχει ίχνη μετάλλων όπως κάδμιο, αρσενικό, χρώμιο, νικέλιο και μόλυβδο. Παρομοίως, φαίνεται επίσης και ότι ο ατμός από το ηλεκτρονικό τσιγάρο περιέχει διάφορα μεταλλικά συστατικά όπως: μόλυβδο, χρώμιο και νικέλιο [25]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίσταση του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι κατασκευασμένη από σύρμα νικελίου-χρωμίου συζευγμένη με χαλκό και επικαλυμμένη με ασήμι. Τα μέταλλα προέρχονται από την αντίσταση και από τα μεταλλικά μέρη του ηλεκτρονικού τσιγάρου που θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Ειδικότερα, αναμένονται ιχνοστοιχεία να απελευθερωθούν λόγω υψηλών θερμοκρασιών από το λεπτό σύρμα του νήματος, το οποίο είναι συνήθως τυλιγμένο γύρω από ένα φυτίλι. Η επιφάνεια αυτού του νήματος είναι συνήθως κατασκευασμένη από μικροσκοπικά σωματίδια νικελίου και χρωμίου. Επιπλέον, το γυαλί του δοχείου επαναπλήρωσης υγρού καθώς και το φυτίλι της αντίστασης μπορούν να απελευθερώσουν πολλά αερολυματικά στοιχεία (π.χ. αλουμίνιο, βόριο και μαγνήσιο). Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε η παρουσία πυριτικού άλατος, τα οποία προέρχονταν από το φυτίλι που είναι κατασκευασμένο από υαλοβάμβακα [22].

2.2.6 ΑΛΛΕΡΓΙΟΓΟΝΑ

Με τον όρο αλλεργία εννοείται η παθολογική κατάσταση κατά την οποία ο οργανισμός αντιδρά απέναντι σε αβλαβείς περιβαλλοντικές ουσίες, που ονομάζονται αλλεργιογόνα. Πιο ειδικά, η αλλεργία είναι αντίδραση υπερευαισθησίας τύπου I στην οποία κύριοι πρωταγωνιστές είναι ειδικά κύτταρα του αίματος (βασεόφιλα και μαστοκύτταρα) και ένας ειδικός τύπος αντισώματος (η ανοσοσφαιρίνη E). Ως αλλεργιογόνα μπορούν να δράσουν

ορισμένες τροφές όπως τα αυγά, τα ψάρια, τα θαλασσινά, οι φράουλες, φάρμακα όπως η πενικιλίνη, οι αντιοροί (π.χ αντιτετανικός ορός), σκιαγραφικά σκευάσματα που χρησιμοποιούνται στην ακτινολογία, καλλυντικά, χρώματα, η γύρη διαφόρων φυτών, φτερά και τρίχες διαφόρων ζώων, η σκόνη κ.α.

Τα αλλεργιογόνα φτάνουν στον οργανισμό μέσω της αναπνοής, με επαφή μέσω του δέρματος ή ακόμη με την τροφή ή και ένεση. Όταν ο οργανισμός έρθει σε επαφή με μια ξένη ουσία που δρα ως αλλεργιογόνο, το ανοσοποιητικό του σύστημα βάζει σε λειτουργία τους αμυντικούς μηχανισμούς της χημικής και της κυτταρικής ανοσίας με σκοπό την εξουδετέρωση του αντιγόνου. Έτσι, με πολύ απλά λόγια, την πρώτη φορά που ο οργανισμός θα συναντήσει το αλλεργιογόνο, θα ευαισθητοποιηθεί παράγοντας ανοσοσφαιρίνη E η οποία και θα καταλήξει σε ειδικούς υποδοχείς πάνω στα βασεόφιλα και μαστοκύτταρα. Τη δεύτερη (τρίτη κ.λ.π) φορά που ο οργανισμός θα συναντήσει το ίδιο αλλεργιογόνο, η ανοσοσφαιρίνη E θα αναγνωρίσει το αλλεργιογόνο και θα ενωθεί με αυτό με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση των βασεόφιλων και μαστοκυττάρων. Τα ενεργοποιημένα βασεόφιλα και μαστοκύτταρα θα απελευθερώσουν διάφορες ουσίες που έχουν αποθηκευμένες (π.χ. ισταμίνη) που με τη σειρά τους θα προκαλέσουν μια ταχεία φλεγμονώδη αντίδραση που θα οδηγήσει σε φτέρνισμα, ερυθρότητα, φαγούρα κλπ. Αλλεργιογόνα όπως βανιλίνη, L-λεμονένιο, μενθόλη, βενζυλική αλκοόλη έχουν βρεθεί και στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου [24].

2.2.7 ΦΘΑΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φθαλικές ενώσεις, είναι μία κατηγορία χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές (ουσίες που προστίθενται στα πλαστικά για την αύξηση της ευλυγισίας τους). Χρησιμοποιούνται για την μετατροπή του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) από σκληρό σε ευλύγιστο πλαστικό. Φθαλικές ενώσεις έχουν βρεθεί στο ατμό των ηλεκτρονικών τσιγάρων [23]. Οι φθαλικοί εστέρες είναι χημικές ουσίες που συνήθως απελευθερώνονται από πλαστικά και από τα προϊόντα τους. Οι φθαλικές ενώσεις ή πλαστικοποιητές είναι ενώσεις που μπορούν να μεταναστεύσουν

από τα διάφορα μέρη του ηλεκτρονικού τσιγάρου κατά την θέρμανση και την ατμοποίηση του υγρού.

2.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΙΧΝΕΥΘΕΝΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Όλα τα προαναφερθέντα έχουν βαθιές επιπτώσεις για τον τρόπο αξιολόγησης των ηλεκτρονικών τσιγάρων, ιδιαίτερα όταν εξετάζουμε το γεγονός ότι ο ατμός είναι τελικά αυτό στο οποίο οι χρήστες εκτίθενται. Είναι σαφές ότι μπορούν να απελευθερωθούν διάφοροι ρύποι στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου σε διάφορες ποσότητες. Τα καρβονύλια, οι πτητικές οργανικές ενώσεις, οι νιτροζαμίνες, τα μέταλλα και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν βρεθεί σε διάφορα δείγματα ατμού από ηλεκτρονικά τσιγάρα. Επιπλέον, αναγνωρίζεται ότι τα συστατικά που απελευθερώνονται από το ηλεκτρονικό τσιγάρο δεν έχουν υποβληθεί σε έλεγχο ποιότητας μέσω τυποποιημένων μεθόδων δειγματοληψίας [22]. Επιπρόσθετα, υπάρχουν έρευνες που αναφέρουν την ανακρίβεια του επισημασμένου περιεχομένου. Δηλαδή υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ επισημασμένου και πραγματικού περιεχομένου, ειδικά σε νικοτίνη ακόμα και 100% [12,24,34]. Εκτός αυτών υπάρχει μελέτη όπου από τα 28 δείγματα που μελετήθηκαν τα 13 από αυτά περιείχαν αιθυλενογλυκόλη [26]. Η αιθυλενογλυκόλη είναι (σχετικά) αδύναμα τοξική, αλλά οι περιπτώσεις δηλητηρίασης από αυτήν δεν είναι ασυνήθιστες. Είναι ιδιαίτερα βλαβερή για τα κατοικίδια και για τα παιδιά. Αν καταπρωθεί είναι απαραίτητη η άμεση ιατρική βοήθεια. Είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι το ηλεκτρονικό τσιγάρο έχει δώσει στους καπνιστές κάνναβης μια νέα μέθοδο εισπνοής κανναβινοειδών. Είναι εύκολο πλέον μέσω διαδικτύου ο καθένας να έχει πρόσβαση σε μια πληθώρα πληροφοριών για το πώς θα φτιάξει το δικό του υγρό, η ασφάλεια αυτών των υγρών είναι αβέβαιη. Επίσης, βότανα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για υγρά ηλεκτρονικών τσιγάρων. Υπάρχουν πηγές στο διαδίκτυο που αναφέρουν ότι κάποιοι προσθέτουν στα υγρά μεθαμφεταμίνη, κοκαΐνη, ηρωίνη, έλαια ανθέων [5]. Τέλος στον παρακάτω πίνακα 1 συνοψίζονται όλες οι ενώσεις που έχουν ανιχνευτεί τόσο στον ατμό/αεροζόλ όσο και στα υγρά αναπλήρωσης των ηλεκτρονικών τσιγάρων.

Πίνακας 1: Ανιχνευθείσες ενώσεις στον ατμό/αεροζόλ και υγρό αναπλήρωσης σε ηλεκτρονικά τσιγάρα [13,21,23,24,26]

Ένωση	Υγρό αναπλήρωσης	Ατμός/αεροζόλ
Propene		√
Chloromethane		√
Ethanol		√
Propylene oxide		√
2-Propenal		√
Propanal		√
Acetone	√	√
Hexane		√
Trimethylsilanol		√
Acetic acid		√
2-Propanone, 1-hydroxy		√
Cyclotrisiloxane, hexamethyl		√
p-Xylene		√
Cyclotetrasiloxane, octamethyl		√
Cyclohexene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-		√
Trimethylpyrazine		√
Acetylpyrazine		√
Cyclopentasiloxane, decamethyl		√
2-Propanol, 1,1-oxybis-		√
Glycerin		√
Cyclohexasiloxane, dodecamethyl		√
Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-, (S)-		√
Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl		√
Pyridine, 3-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)-		√
Pyridine, 3-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-		√
2,3_-Dipyridyl		√
Mono/polyhydriccohols		
Propylene glycol (PG)	√	√
glycerol (VG)	√	√
diethylene glycol (DG)	√	
triethylene glycol (TG)	√	
menthol (ME)	√	
Tobacco alkaloids		
Nicotine (NIC)	√	
nornicotine (NNIC)	√	
myosmine (MYOS)	√	
TSNAs		
N'-nitrosonornicotine (NNN)		√
4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK)	√	
N'-Nitrosoanabasine (NAB)	√	
and N'-nitrosoanatabine (NAT)	√	
Solanesol	√	
Phenolic compounds		
p-Dihydroxybenzene (pDYB)	√	
m-dihydroxybenzene (mDYB)		√
phenol	√	
o-dihydroxybenzene (oDYB)	√	
m(p)-cresol	√	
o-cresol	√	
Carbonyl compounds		
Formaldehyde (FA)	√	
acetaldehyde (AA)	√	
acrolein	√	
propionic aldehyde (PA)	√	

Ένωση	Υγρό αναπλήρωσης	Ατμός/αεροζόλ
crotonaldehyde (CA)		
butyraldehyde (BuA)	√	
2-butanone (MEK)		√
VOCs		
1,3-Pentadiene (PD)	√	
2-propenenitrile (PEN)		√
benzaldehyde (BZA)	√	
benzene (BEN)	√	
Chloroform(CFHI, dicyclopentadiene (DCP)		√
ethylbenzene (EB)	√	
2,5-dimethylFuran (DMF)	√	
2-methylfuran(MF)	√	
o-xylene	√	
m(p)-xylene	√	
styrene	√	√
tetrahydrofuran (THF)		√
toluene		√
(PAHs)		
Naphthalene (Naph)	√	√
acenaphthylene (Ac)	√	√
Acenaphthene (Ace)	√	√
fluorene (Flu)	√	√
phenanthrene (Phe)	√	√
anthracene (Anth)	√	√
fluoranthene (Fluo)	√	√
pyrene (Pyr)	√	√
benzo[a]anthrene (BaAn)	√	√
chrysene (Chr)	√	√
benzo[b]fluorathene (BbFl)	√	√
benzo[k]fluorathene (BkFl)	√	√
benzo[a]pyrene (BaPy)	√	√
dibenzo[a,h]anthrene (DiAn)	√	√
benzo[g,h,i]perylene (BePe)	√	√
indeno[1,2,3-c,d]pyrene (InPy)	√	√
Vanillin		√
Ethyl maltol		√
Ethyl Vanillin		√
Piperonal		√
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione		√
Linalool		√
Acetamide		√
Terpineol		√
Eugenol		√
Piperonal propyleneglycol acetal		√
Citral		√
Corylon		√
Anisaldehyde propylene glycol acetal		√
Benzyl benzoate		√
Coumarin		√
γ-Octalactone		√
1,2-Hexanediol		√
Anisaldehyde		√
Benzophenone		√
Benzyl alcohol		√
Diisobutyl phthalate		√
Phenylethyl alcohol		√
Benzyl acetate		√
Pulegone		√

Ένωση	Υγρό αναπλήρωσης	Ατμός/αεροζόλ
(2,2-Diethoxyethyl) benzene		√
1,8-Cineol		√
4-Chloro-2,5-dimethoxy-aniline		√
4-Methyl-2-pentyl-1,3-dioxolane		√
Anatabin		√
Carvone		√
Cinnamaldehyde		√
Diacetin		√
Ethyl mandelate		√
Ethyl phenylacetate		√
Hydrocoumarine		√
Isoamyl butylate		√
Isobornyl acetate		√
Methyl cinnamate		√
Methyl dihydrojasmonate		√
Miosmine		√
<i>n</i> -Decanoic acid		√
Piperitone		√
<i>p</i> -Menthane-1,2-diol		√
Syringol		√
<i>trans</i> -Carane		√
α -Damascenone		√
γ -Heptalactone		√
γ -Nonalactone		√
Butyl carbitol		√
Persicol		√
(<i>R</i>)-(+)-Citronellal		√
1-(2-Butoxyethoxy)-ethanol		√
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol		√
2-Ethoxy-4(2-propenyl)-phenol		√
2-Ethylhexyl fumarate		√
2-Hydroxyethyl silicylate		√
2-Isopropyl-5-methyl-3-cyclohexene-1-one		√
2-Nitro-thiophene		√
2-Phenyl-1,3-dioxan-5-ol		√
2- <i>sec</i> -Butylcyclohexanone		√
2-Thujene		√
3,4-Xylenol		√
4-Acetylanisol		√
4-Acetyltoluene		√
4- <i>tert</i> -Octylphenol		√
6-Methylcoumarine		√
Acetophenon		√
Acetovanillin		√
Acetylvanillin		√
Allylcaproate		√
Anabasin		√
Anis alcohol		√
Benzyl cinnamate		√
Benzyl propionate		√
Benzyl salicylate		√
Bis-(2-furfuryl)-disulfide		√
Butyl buturyl lactate		√
Caryophyllene		√
Caryophyllene oxide		√
Cinnamic acid methylester		√
Creosol		√
Dicyclopentenyl alcohol		√

Ένωση	Υγρό αναπλήρωσης	Ατμός/αεροζόλ
Diethyl carbitol		√
Diethyl malonate		√
Diethyl succinate		√
Dimethyltriglykol		√
Elemol		√
Ethoxytriglycol		√
Ethyl acetoacetate		√
Ethyl benzoate		√
Ethyl caproate		√
Ethyl cinnamate		√
Ethyl heptanoate		√
Ethyl hexadecanoate		√
Ethyl myristate		√
Ethyl nonanoate		√
Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidate		√
Ethylcaprylare		√
Ethyl- α -methylbutyrate		√
Geraniol		√
Geraniol acetate		√
Geraniol butyrate		√
Glutaric acid dimethyl ester		√
Glyceryl monocaprate		√
Hexyl acetate		√
Hexyl butyrate		√
Hexyl hexanoate		√
Maltol		√
Isoamyl isovalerate		√
Isobutyl benzoate		√
Isomenthol		√
Isopentyl isobutyrate		√
Methyl acetate		√
Methyl- α -isoionone		√
Monoacetin		√
<i>n</i> -Hexanoic acid		√
Nonyl-cyclopropane		√
Nootkatone		√
Propyl thiocyanate		√
Rheosmin		√
Styrolyl propionate		√
Tetraethylene glycol dimethyl ether		√
α -Decalactone		√
α -Hexyl-cinnamaldehyde		√
α -Terpineol acetate		√
α -Terpinolen		√
β -Bourbonene		√
β -Cadinene		√
γ -Decalactone		√
γ -Terpinen		√
σ -Decalactone		√
1,2-Propanediol		√
Sabinene		√
Benzylalcoholb		√
Phenylethylalcohol		√
p-Dimethoxybenzene		√
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol		√
p-Propenylansiole		√
γ -Dodecalactone		√
Furaneol		√

Ένωση	Υγρό αναπλήρωσης	Ατμός/αεροζόλ
β-Pinene		√
Ethylvanillin		√
Dihydrocoumarin		√
Vanillinb		√
Ethylphenylacetate		√
Camphor		√
δ-Undecalactone		√
L-Limonene		√
αλουμίνιο		√
ασβέστιο		√
χρώμιο		√
χαλκός		√
σίδηρος		√
μαγγάνιο		√
μαγνήσιο		√
νικέλιο		√
κασσίτερος		√
βανάδιο		√
ψευδάργυρος		√
κάδμιο		√
αρσενικό		√
μόλυβδος		√
4-Methylbenzophenone		√
Citric acid		√
Ethyl acetate		√
Glycidol		√
Glyoxal		√
Hexadecanoic acid (palmitic acid)		√
Levulinic acid		√
Isoprene		√
Phthalate		
Dimethylphthalate		√
Diethylphthalate		√
Di-n-butyl phthalate		√
1-Hydroxy-2-propanone 2,3-Butanedione		√
2-Furaldehyde		√
2-Methylfurane		√
3-Ethenyl-pyridinea		√
Acetic acid		√
Pyrrrole		√
CO (ppm)		√
CO2 (ppm)		√

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Επειδή δεν απαιτείται ειδική τεχνική για τη συλλογή των υγρών αναπλήρωσης, θα επικεντρωθούμε στις μεθόδους συλλογής του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΥΓΡΟΥ

Δεν υπάρχει ειδική τεχνική συλλογής υγρού για ηλεκτρονικά τσιγάρα, αφού υπάρχουν στο εμπόριο έτοιμα υγρά προς χρήση και κάθε ερευνητής μπορεί να προμηθευτεί τέτοια υγρά και να τα αναλύσει. Πλέον τα υγρά κυκλοφορούν σε δοχεία των 10 mL και μπορεί κανείς να τα αγοράσει προς χρήση ή για ερευνητικούς σκοπούς.

3.2 Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΙΣΠΝΟΗΣ

Η πράξη της εισπνοής του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι πολύ σημαντική για την ανάλυση του ατμού των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Οι παράμετροι της εισπνοής ποικίλουν και περιλαμβάνουν τον αριθμό των εισπνοών, διάρκεια εισπνοής (χρονικό διάστημα που το διάλυμα θερμαίνεται), χρονικά διαστήματα παύσης εισπνοής (διάλειμμα χρόνου μεταξύ των εισπνοών), όγκος εισπνοής και όγκος εκπνοής ατμού [27]. Όλες αυτές οι μεταβλητές είναι σημαντικές και πρέπει να εξεταστούν προκειμένου να σταθεροποιηθεί η αναπαραγωγιμότητα της μέτρησης των ρύπων που εκλύονται από το ηλεκτρονικό τσιγάρο [28,29]. Παρόλα αυτά η εισπνοή των ηλεκτρονικών τσιγάρων δεν έχει τυποποιηθεί επίσημα. Για το λόγο αυτό, οι τυποποιημένες μέθοδοι που καθορίζονται για τα τσιγάρα καπνού (π.χ. πρότυπη μέθοδο ISO 3308) προσαρμόζονται, με μέτρια τροποποίηση, για τις διαδικασίες συλλογής (π.χ. 35 mL εισπνοή, 2 sec χρόνος εισπνοής, και το διάστημα μεταξύ εισπνοών 60 sec) [30]. Βέβαια πολλοί ερευνητές τροποποιούν την διαδικασία της εισπνοής λόγω χάρη 4 sec εισπνοή και το διάστημα μεταξύ εισπνοών 10 sec [31]. Για τη συλλογή του ατμού, φίλτρα ινών κατασκευασμένα από γυαλί ή χαλαζία, συλλογή σε ίνες για μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPMEs), προσροφητικά, σακούλες δειγματοληψίας αέρα και άλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ανάλογα με τις χημικές / φυσικές ιδιότητες

των χημικών ενώσεων που θέλουμε να αναλύσουμε [24,32].

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΑΤΜΟΥ

Μέχρι σήμερα, οι ερευνητές έχουν εξετάσει αρκετές τεχνικές συλλογής ατμού από ηλεκτρονικά τσιγάρα, όπως δοχεία με διαλύτες που ο ατμός κατακρατείται εκεί, προσροφητικά υλικά, κρουπαγίδες ατμού κ.α. Οι τρόποι δειγματοληψίας ατμού (όπως φίλτρα, σάκοι συλλογής αερίων, πλυντρίδες με διαλύτες για κατακράτηση του ατμού, προσροφητικά και φυσίγγια εκρόφησης) έχουν αναπτυχθεί ανεξάρτητα ή συζευγμένα με ανίχνευση με αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας (GC-MS) [22]. Σε αντίθεση με τις διαδικασίες ποσοτικού προσδιορισμού υγρών δειγμάτων, η συλλογή του ατμού από τα ηλεκτρονικά τσιγάρα απαιτεί μια σχετικά σύνθετη προσέγγιση παρόμοια με αυτή των κανονικών τσιγάρων. Η ανάλυση των τοξικών ενώσεων που σχετίζονται με το ηλεκτρονικό τσιγάρο στην αέρια φάση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με οποιοδήποτε βαθμό εμπιστοσύνης. Αρχικά, για τη συλλογή του ατμού οι ερευνητές ακολουθούσαν συμβατικές μεθόδους χρησιμοποιώντας απορροφητικά φίλτρα και παγίδες ψυχρού υγρού για τη συλλογή αερίων, ιδιαίτερα για τη δειγματοληψία του ατμού των ηλεκτρονικών τσιγάρων [33]. Προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η αέρια φάση των υγρών του ηλεκτρονικού τσιγάρου, σε διάφορες μελέτες έχουν επινοηθεί ορισμένες προσεγγίσεις για την συλλογή αρκετά μεγάλων όγκων ατμών που παράγονται από την θέρμανση του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Οι ατμοί συλλέγονται σε προσροφητικά με οξείδιο του πυριτίου (silica gel) ή σε πλυντρίδες και έτσι μπορεί να επιτευχθεί η ποσοτικοποίηση των αλδευδών και κετονών [12,24,32]. Όμοια, προσροφητικοί σωληνίσκοι πακεταρισμένοι με στερεά προσροφητικά (όπως Tenax-GR, Tenax TA, PTFE επικαλύψεις πολυμερών, XAD-4) έχουν χρησιμοποιηθεί για τη συλλογή των πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ) με θερμική εκρόφηση και ανάλυση με αεριοχρωματογράφο (TD-GC). Επιπλέον, πλυντρίδες (γυάλινα μπουκάλια με διαλύτες που διέρχεται μέσα από αυτά ο ατμός και κατακρατείται) έχουν χρησιμοποιηθεί, οι διαλύτες απορροφούν τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου και ειδικότερα στοχευμένες ενώσεις όπως νιτροζαμίνες ή μέταλλα για περαιτέρω ανάλυση [34].

3.3.1 ΦΙΛΤΡΑ

Μια κατάλληλη μέθοδος συλλογής δειγμάτων του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι τα φίλτρα ινών. Επειδή ο ατμός αποτελείται από αραιό μίγμα χημικών ενώσεων, για να προσδιοριστούν τα συστατικά του συνήθως απαιτείται προσυγκέντρωση πριν την ανάλυση με οποιαδήποτε τεχνική. Για αρχή, τα φίλτρα είναι μία από τις σύνηθες τεχνικές συλλογής σωματιδίων από το αεροζόλ. Τα φίλτρα (από γυαλί ή χαλαζία) είναι επίσης τα πιο κοινά για ανάλυση των καρβονυλικών ενώσεων με αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών (GC-MS) και χρήση θερμικής εκρόφησης (TD) [24,32]. Τα επιθέματα φίλτρων έχουν δώσει την δυνατότητα ειδικής ανίχνευσης σε αραιά δείγματα [24]. Ωστόσο, μια τέτοια προσέγγιση συλλογής έχει περισσότερα μειονεκτήματα παρά πλεονεκτήματα από άποψη δυναμικότητας. Ειδικότερα, απαιτείται μεγάλος όγκος δείγματος, μικρά όρια ανίχνευσης και δεν υπάρχει ομοιόμορφη απόδοση στην διάρκεια της δειγματοληψίας. Παρόλα αυτά, επειδή τα φίλτρα χρησιμοποιούνται συνήθως για να συλλέξουν το αεροζόλ του ηλεκτρονικού τσιγάρου, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παράλληλη ανάλυση του υγρού εκχυλίζοντας τα φίλτρα με έναν οργανικό διαλύτη.



Εικόνα 11: Φίλτρο δειγματοληψίας

3.3.2 ΠΛΥΝΤΡΙΔΕΣ

Η χρήση πλυντριδών έδειξε καλή αναπαραγωγιμότητα στην δειγματοληψία των πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ), νιτροζαμινών (TSNA), νικοτίνης και παραγώγων της καθώς και βαρέων μετάλλων. Αν και οι πλυντρίδες ως μέθοδοι δειγματοληψίας διευκόλυναν την ευαίσθητη ανίχνευση των συστατικών του ηλεκτρονικού τσιγάρου, η χρήση τους ήταν περιορισμένη λόγω πολλών μειονεκτημάτων όπως κουραστικός χειρονακτικός χειρισμός, σπατάλη διαλυτών, διαδικασιών καθαρισμού πολλών βαθμίδων και διαδικασίες μακράς προετοιμασίας δειγμάτων. Οι πλυντρίδες συνήθως

χρησιμοποιούνται για την συλλογή του ατμού. Με τη βοήθεια ενός διαλυτή, ο ατμός οδηγείται σε έναν κύλινδρο που περιέχει διαλύτη εκχύλισης [35]. Αυτός ο τρόπος δειγματοληψίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με την αναλυτική τεχνική της αεριοχρωματογραφίας συζευγμένη με μάζα για την ανάλυση οργανικών πτητικών ενώσεων (βενζόλιο, αίθυλοβενζόλιο, βενζαλδεΐδη), νικοτίνης και νιτροζαμινών. Ομοίως, η χρήση μεθανόλης σε πλυντρίδα και ανατάραξη (vortex) έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της νικοτίνης στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου με αεριοχρωματογράφο με ανιχνευτή ειδικής θερμικής ακτινοβολίας (GC-TSD) [34,36]. Αυτό το μέσο δειγματοληψίας έχει δείξει καλή αναπαραγωγιμότητα και έχει αποδειχθεί ότι είναι κατάλληλο για συλλογή διάφορων οργανικών ενώσεων από το ηλεκτρονικό τσιγάρο. Τα εκχυλίσματα από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου μπορούν να αναλυθούν στην συνέχεια με απευθείας εισαγωγή στο αναλυτικό όργανο καθώς και με θερμική εκρόφηση. Παρ'όλα αυτά, αυτή η δειγματοληπτική προσέγγιση πάσχει από πλευράς χειρωνακτικής λειτουργίας, σπατάλη διαλυτών, και πολλά βήματα καθαρισμού.



Εικόνα 12: Δειγματοληψία ατμού με πλυντρίδα

3.3.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ

Η συλλογή των ενώσεων σε στερεά προσροφητικά είναι η λιγότερο περίπλοκη διαδικασία. Τα δείγματα που συλλέγονται σε προσροφητικά μπορούν να αναλυθούν μετά από εκχύλιση με διαλύτη ή με τη βοήθεια θερμικού εκροφητή. Οι περισσότερες δειγματοληψίες με προσροφητικά χρησιμοποιούν σήμερα θερμική εκρόφηση. Επομένως, είναι σκόπιμο να αναφερθεί η ανάλυση με θερμική εκρόφηση με αεριοχρωματογραφία (TD-GC). Τα προσροφητικά

χρησιμεύουν άμεσα για την συλλογή και του ατμού και του υγρού αναπλήρωσης των ηλεκτρονικών τσιγάρων και ανάλυση με θερμική εκρόφηση. Πολλοί ερευνητές έχουνε χρησιμοποιήσει συνδυασμό προσροφητικών (Tenax-TA, Tenax-GR, Carbotrap-B, Anasorb CSC και XAD-4) με θερμική εκρόφηση για ανίχνευση οργανικών πτητικών ενώσεων, νικοτίνης, προπυλενογλυκόλης και φυτικής γλυκερίνης. Αυτή η τεχνική δειγματοληψίας έχει πλεονεκτήματα συγκριτικά με άλλες τεχνικές (πλυντρίδες, απορροφητικοί σωληνίσκοι) όπως ότι είναι γρήγορη, δεν χρειάζεται μεγάλη προετοιμασία του δείγματος, έχει μεγαλύτερη ευαισθησία, απαιτεί μικρό όγκο δείγματος και έχει καλή αναπαραγωγιμότητα [53]. Πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν προσροφητικά για την συλλογή του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Έρευνα καθόρισε την συγκέντρωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και συγκεκριμένα του βενζολίου, αιθυλοβενζολίου και τολουολίου με τη χρήση προσροφητικού Tenax-TA και ανάλυση με GC-MS σε συγκέντρωση μεταξύ 1 και 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [37]. Άλλη έρευνα ανέφερε τη χρήση του Tenax-GR για τον προσδιορισμό του βενζολίου, του αιθυλοβενζολίου και της βενζαλδεΐδης μέσω GC-MS σε δείγματα αέρα που συλλέγονται από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου [24]. Επιπρόσθετα έχει αναφερθεί η εφαρμογή του Anasorb CSC ως προσροφητικού για τον προσδιορισμό τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, m-p ξυλενίου και ο-ξυλολίου σε ατμό σε συνδυασμό με GC-MS. Η συγκέντρωση του τολουολίου βρέθηκε να είναι μεταξύ 4-6,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [38]. Ομοίως, προσροφητικό ενεργού άνθρακα έχει ελεγχθεί για την συλλογή νικοτίνης από ατμό ηλεκτρονικού τσιγάρου με εκχύλιση του προσροφητικού με διθειάνθρακα και χρησιμοποιώντας GC-MS [39]. Η συγκέντρωση της νικοτίνης του ατμού βρέθηκε κάτω από 0,01 mg/m^3 σε δείγματα που δεν περιείχαν νικοτίνη ενώ σε δείγματα που περιείχαν νικοτίνη η ποσότητα της βρέθηκε 6,21 mg/m^3 . Ακόμα προσδιορίστηκε συγκέντρωση νικοτίνης 0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ χρησιμοποιώντας προσροφητικό Tenax-TA με ανάλυση με αεριοχρωματογραφία θερμικής εκρόφησης συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας (TD-GC-MS) [12]. Εναλλακτικά, έχει χρησιμοποιηθεί και το προσροφητικό XAD-4 [38]. Καταλήγοντας, τα προσροφητικά έχουν διπλά αποτελέσματα τόσο στη προετοιμασία όσο και στην ανάλυση του δείγματος, διατηρώντας παράλληλα την ακρίβεια και την αναπαραγωγιμότητα στα αποτελέσματα.



Εικόνα 13: Προσροφητικά ενεργού άνθρακα για δειγματοληψία

Οι καρβονυλικές ενώσεις μπορούν να συλλεχθούν κατά προτίμηση χρησιμοποιώντας προσροφητικά με οξείδιο του πυριτίου (silica gel) τόσο για το υγρό όσο και για το αεροζόλ και τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Μπορεί να συλλεχθεί ο ατμός του ηλεκτρονικού τσιγάρου μέσα σε γυάλινο θάλαμο και να εγχυθεί το δείγμα διαμέσου οξειδίου του πυριτίου (silica gel) που περιέχει και 2,4 δίνιτρο-φαίνυλο-υδραζίνη (DNPH) [37]. Ομοίως, ο ατμός από το ηλεκτρονικό τσιγάρο που έχει συλλεχθεί όπως πριν μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση αλδευδών και κετονών [12,24]. Αυτά τα προσροφητικά είναι κατάλληλα για χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις και ανάλυση με υγροχρωματογραφία (HPLC). Η μέθοδος DNPH-HPLC επίσης πάσχει από διάφορες ανεπάρκειες (μεγάλος χρόνος προετοιμασίας δείγματος, κουραστική χειρωνακτική εργασία, απαίτηση μεγάλου όγκου διαλύτη και χαμηλότερη ευαισθησία) σε σύγκριση με τις τεχνικές εκχύλισης και χρήσης GC-MS.



Εικόνα 14: Απορροφητικός σωληνίσκος για δειγματοληψία

3.3.4 ΣΑΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΑΕΡΑ

Σάκοι δειγματοληψίας αέρα (αδρανές πολυβινυλοφθορίδιο ή tedlar) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συλλογή του ατμού των ηλεκτρονικών τσιγάρων ανάλογα βέβαια και από την δραστικότητα των ουσιών του ατμού. Αυτοί οι σάκοι συλλογής πλεονεκτούν στο ότι μειώνουν το υπόβαθρο και τις απώλειες δείγματος σε σύγκριση με τις πλυντρίδες που χρησιμοποιούν διαλύτη [33,40]. Αυτοί οι σάκοι συνδέονται κατευθείαν στο στόμιο του ηλεκτρονικού τσιγάρου

και διοχετεύεται ο ατμός απευθείας μέσα τους. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μεταφορά αέριων δειγμάτων στα φιαλίδια δειγματοληψίας στον υπερκείμενο χώρο τους ή απευθείας στο αναλυτικό όργανο για ανάλυση. Όμως συγκριτικά με τα προσροφητικά η δειγματοληψία με σάκους δεν είναι αξιόπιστη μέθοδος δειγματοληψίας για ημι-πτητικές ενώσεις εξαιτίας της εμφάνισης απώλειας απορρόφησης στην επιφάνεια τους.



Εικόνα 15: Σάκος δειγματοληψίας αέρα

3.3.5 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΥΓΡΟΥ ΑΠΟ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΑΤΜΟΥ

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ακόμα ένας τρόπος δειγματοληψίας ατμού ηλεκτρονικών τσιγάρων. Ερευνητές ανέπτυξαν ένα σύστημα συμπύκνωσης του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου και συλλογής του υγροποιημένου ατμού. Αυτό επιτεύχθηκε με δύο τρόπους: με περισταλτική αντλία και με απλή αντλία αέρα με καθορισμένη ροή αέρα και στις δύο περιπτώσεις. Ειδικότερα έγινε συμπύκνωση του εκνεφώματος του ηλεκτρονικού τσιγάρου και συλλογή υγρού με την βοήθεια μιας κατασκευής από πιππέτες και μίας σύνδεσης μορφής Υ. Βέβαια, έγινε μόνο η συλλογή του υγροποιημένου ατμού και όχι περαιτέρω ανάλυση του για χημικές ενώσεις που τυχόν περιέχονται στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου [31].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση της αέριας φάσης είναι μία αρκετά πολύπλοκη διαδικασία διότι περιέχει πολλά ενδιάμεσα βήματα (π.χ. μεταφορά, συλλογή, προκατεργασία), ακόμα δεν είναι πάντα καλά ελεγχόμενη διαδικασία. Τέλος, η ανίχνευση όλων των πιθανών προϊόντων δεν είναι δυνατή και ειδικές μέθοδοι ανάλυσης πρέπει να χρησιμοποιούνται για κάθε μία ένωση ή κάθε οικογένεια ενώσεων.

Η ποσότητα των αναλυτών στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι γενικά χαμηλότερη σε σχέση με τον καπνό του συμβατικού τσιγάρου. Ως εκ τούτου, ο ρόλος των τεχνικών εκχύλισης είναι πολύ σημαντικός για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών που βρίσκονται στο υγρό ή στον ατμό/αεροζόλ του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Η παραλαβή πολλών ενώσεων λόγου χάρη από τα φίλτρα δειγματοληψίας ατμού ηλεκτρονικών τσιγάρων επιτυγχάνεται με εκχύλιση χρησιμοποιώντας κατάλληλους οργανικούς διαλύτες ή μίγματα διαλυτών. Ο οργανικός διαλύτης επιλέγεται ανάλογα με την πολικότητα των προς ανάκτηση ενώσεων. Έτσι για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται διαλύτες χαμηλής ή μέτριας πολικότητας (κυκλοεξάνιο, διχλωρομεθάνιο). Η πιο συνηθισμένη τεχνική εκχύλισης είναι η εκχύλιση με συσκευή Soxhlet αλλά έχει πολύ μεγάλο χρόνο εκχύλισης και υπάρχει πιθανότητα απώλειας θερμικά ασταθών ενώσεων. Εναλλακτική τεχνική εκχύλισης αποτελεί η χρήση υπερήχων, η οποία συνδιάζει μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα, απλότητα και είναι μια πολύ γρήγορη τεχνική εκχύλισης.

4.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου είναι η αεριοχρωματογραφία και με αυτή μπορεί να προσδιοριστούν νικοτίνη, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οργανικές πτητικές ενώσεις.

Τα καρβονύλια συνήθως αναλύονται με παραγωγοποίηση χρησιμοποιώντας υγροχρωματογραφία, με αεριοχρωματογραφία τα καρβονύλια αναλύονται με ή

χωρίς παραγωγοποίηση. Γενικά, οι πιο εξελιγμένες τεχνικές εκχύλισης όπως η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) οδήγησαν σε ταχύτερες αναλύσεις των πτητικών συστατικών με αεριοχρωματογραφία. Με την βοήθεια των μεθόδων δειγματοληψίας (π.χ. σάκοι δειγματοληψίας αέρα), η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης αποδείχθηκε η κατάλληλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό πτητικών ενώσεων αλλά και των αρωμάτων του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου (προκαλώντας προσρόφηση των ουσιών από τον δειγματολήπτη συλλογής) ή του υγρού αναπλήρωσης (μέσω εμβάπτισης). Επομένως, ένας συνδυασμός τεχνικών εκχύλισης επέτρεψε τον διαχωρισμό των ενώσεων που θέλουμε να αναλύσουμε από άλλες ενώσεις που περιέχονται και αυτές στον ατμό ή το υγρό του ηλεκτρονικού τσιγάρου [22]. Όσον αφορά την εκχύλιση με χρήση διαλυτών, όπως την χρήση πλυντρίδων και πλήρωση τους με οργανικούς διαλύτες ή με μηχανική ανάδευση (vortex/ultra sonication) συνέβαλε στην αύξηση της αποτελεσματικότητας και της συγκέντρωσης των αναλυτών. Σε μελέτη αναφέρεται η χρήση πλυντρίδων με οργανικό διαλύτη για εκχύλιση μεθανόλη για προσδιορισμό νικοτίνης με αεριοχρωματογραφία με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (GC-TSD) [36]. Σε πρόσφατη μελέτη αναφέρεται ο προσδιορισμός νικοτίνης στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου με εκχύλιση με μεθανόλη και χρήση αεριοχρωματογράφου με ανιχνευτή φωσφόρου-αζώτου (GC-NPD) [34]. Επίσης αεριοχρωματογράφος (GC) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) ή φασματοόμετρο μαζών (MS) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση και ποσοτικοποίηση των συστατικών των υγρών αναπλήρωσης όπως της προπυλενογλυκόλης, της φυτικής γλυκερίνης και της νικοτίνης.

4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΓΡΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

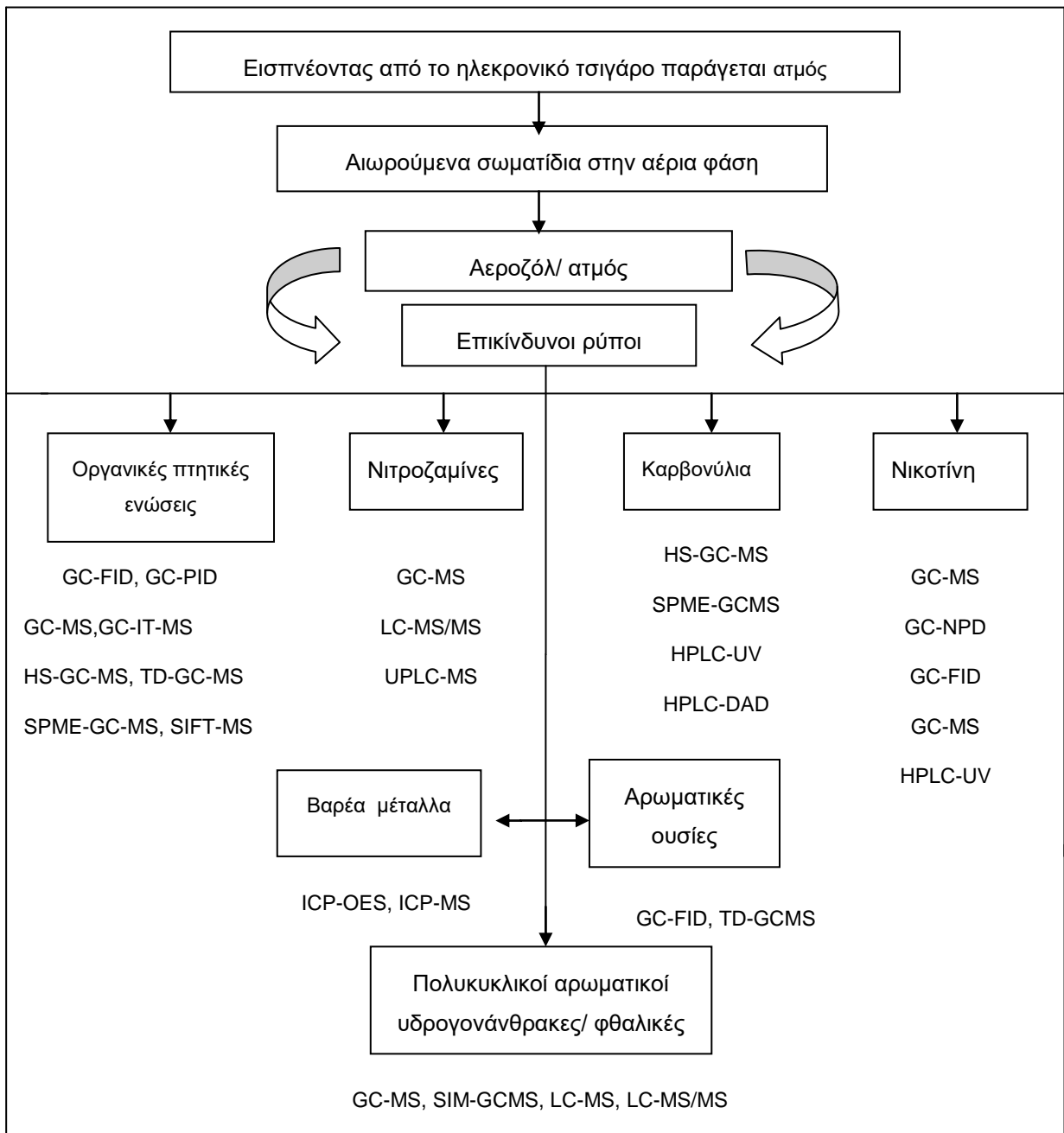
Ένας αριθμός αναλυτών (π.χ. καρβονύλια) που συλλέγονται από δείγματα ηλεκτρονικού τσιγάρου μπορεί να υποβληθεί σε προκατεργασία και να αναλυθεί με υγροχρωματογραφία. Στη περίπτωση των νιτροζαμινών και της νικοτίνης χρειάζεται εκχύλιση με διαλύτες και μηχανική ανάδευση (υπερήχους, έντονη ανάδευση) για ανάλυση με υγροχρωματογραφία συζευγμένη με φασματοσκοπία μαζών (LC-MS) [41]. Παρά την αναπαραγωγικότητά τους, την ειδικότητα και την ευαισθησία, αυτές οι μέθοδοι είναι λιγότερο πιθανό να υιοθετηθούν για ανάλυση ενώσεων λόγω του χρονοβόρου χαρακτήρα τους

(από άποψη προετοιμασίας μεθόδου και χειρωνακτική δυσκολία). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη επιδράσεων της μήτρας (matrix effect) που οδηγεί σε σημαντική μείωση των κορυφών των αναλυτών στο χρωματογράφημα [15,42]. Αν και τέτοια προβλήματα μπορούν να μειωθούν με την αραίωση των δειγμάτων αυτό όμως μπορεί να αυξήσει το όριο ανίχνευσης (LoD).

4.3 ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

Αυτά τα μειονεκτήματα έχουν μειωθεί με την χρήση άλλων μη χρωματογραφικών τεχνικών όπως του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αργού (ICP). Αυτές οι τεχνικές καθιστούν εύκολη την ανάλυση ορισμένων ενώσεων, όπως πτητικών ενώσεων που βρίσκονται στην υγρή φάση καθώς και νικοτίνης γρήγορα. Επιπρόσθετα, μπορούν να ταυτοποιηθούν όλες οι κύριες ενώσεις στο ίδιο φάσμα δεδομένων σε σύντομο χρόνο. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα είναι η σχετικά χαμηλή ευαισθησία (π.χ. όριο ανίχνευσης περίπου 1 mg/L) και δεν μπορούν να ανιχνεύσουν ορισμένες ενώσεις όπως τις νιτροζαμίνες [22]. Για την ανάλυση των διάφορων ενώσεων του ηλεκτρονικού τσιγάρου υπάρχουν διάφορες τυποποιημένες μέθοδοι και κυβερνητικοί κανονισμοί (παρόμοια με αυτά που γίνονται για τα συμβατικά τσιγάρα καπνού). Ωστόσο, υπάρχουν σαφώς λιγότερες ανάλογες μελέτες και διαθέσιμες αναφορές για τα ηλεκτρονικά τσιγάρα.

Στο παρακάτω σχήμα 1 φαίνονται οι διάφορες αναλυτικές τεχνικές ποσοτικοποίησης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των συστατικών του ατμού/αεροζόλ του ηλεκτρονικού τσιγάρου.



Σχήμα 1: Τεχνικές ποσοτικοποίησης για διάφορες ενώσεις που απελευθερώνονται από το ηλεκτρονικό τσιγάρο

4.4 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.4.1 ΠΡΟΠΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ (PG) ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΗ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗ (VG)

Η προπυλενογλυκόλη και η φυτική γλυκερίνη αποτελούν τους διαλύτες των υγρών αναπλήρωσης και προστατεύουν τα υγρά από την ξηρασία. Η αεριοχρωματογραφία και η υγροχρωματογραφία συζευγμένες με φασματόμετρο μάζας αποτελούν τις βασικές τεχνικές ανάλυσης τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της προπυλενογλυκόλης και της φυτικής γλυκερίνης σε υγρά αναπλήρωσης έχει γίνει με GC-FID και το όριο ανίχνευσης βρέθηκε στα 2,2 και 4 ng/μL αντίστοιχα [12]. Ομοίως, αναλύθηκε PG και VG σε υγρό αναπλήρωσης με GC-MS και αναφέρθηκε η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων προπυλενογλυκόλης και φυτικής γλυκερίνης, 66% και 24% αντίστοιχα [39]. Επίσης προσδιορίστηκε η σύσταση των υγρών σε PG και VG με GC-FID και βρέθηκε 59-67% PG και 21-82% VG σε διάφορα υγρά. Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί μια μη χρωματογραφική τεχνική όπως αυτή του NMR όπου αναφέρθηκαν τα όρια ανίχνευσης σε 2,1 και 2,6 ng/μL αντιστοίχως [42]. Μπορεί να φαίνεται ότι το GC-FID έχει χαμηλότερο όριο ανίχνευσης σε σύγκριση με το NMR σε όρους απόλυτης μάζας. Ωστόσο, το NMR έχει επίσης επιτρέψει την ανάλυση των συστατικών του ηλεκτρονικού τσιγάρου με λιγότερα βήματα στην προκατεργασία του δείγματος.

Μεγάλες ποσότητες προπυλενογλυκόλης και φυτικής γλυκερίνης έχουν επίσης ανιχνευτεί στο αεροζόλ/ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Έχει προσδιοριστεί η συγκεντρώση της προπυλενογλυκόλης με GC-MS με όριο ανίχνευσης τα 3ng [43]. Ομοίως, έχουν βρεθεί οι συγκεντρώσεις της προπυλενογλυκόλης και της φυτικής γλυκερίνης με GC-MS στα 1660 και 610 mg/m³ αντίστοιχα [39].

4.4.2 ΝΙΚΟΤΙΝΗ

Επειδή η νικοτίνη διαλύεται στο υγρό των ηλεκτρονικών τσιγάρων, είναι ένα από τα σημαντικότερα παραδοτέα στον χρήστη μέσω αερόλυσης. Χρωματογραφικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρέως ως κύρια επιλογή για την ανάλυση της νικοτίνης. Η νικοτίνη και οι συναφείς προσμίξεις της έχουν ποσοτικοποιηθεί σε υγρά αναπλήρωσης μέσω της σύγκρισης της κλίσης και με ισοκρατική μέθοδο με HPLC-DAD [35] (με LoD 0,1, 0,2, 0,4, 0,1, 0,1, και

0,1 ng/μL) για τις ενώσεις νικοτίνη, κοτινίνη, αναβασίνη, αναβατίνη, μουσμίνη και β-νικοτυρίνη αντίστοιχα. Η νικοτίνη προσδιορίστηκε να είναι μεταξύ 8,3 και 28 ng/mL με LC-MS με όριο ανίχνευσης 0,02 ng/μL [44]. Η ανίχνευση της νικοτίνης πιο συχνά γίνεται με GC (GC – FID). Το όριο ανίχνευσης (LoD) για την νικοτίνη ήταν 1 ng/μL [24]. Δείγματα υγρού αναπλήρωσης αραιώθηκαν με μεθανόλη και αναδεύτηκαν έντονα για 10 λεπτά, και βρέθηκαν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες νικοτίνης στα αρωματικά υγρά όπως 0,25% w/w με GC-MS [39]. Επιπρόσθετα, η ποσότητα της νικοτίνης ποικίλει ανάλογα το υγρό έτσι έχει βρεθεί ποσότητα νικοτίνης από 0 - 36,10 mg/mL [13].

Στην περίπτωση του ατμού η νικοτίνη προσδιορίστηκε με GC-NPD με δειγματοληψία του ατμού με φίλτρο XAD-4 και διαλύτη εκχύλισης του φίλτρου με όριο ανίχνευσης 0,22 μg/m³ [38]. Επιπρόσθετα όταν αναλύθηκε η νικοτίνη με GC-MS με φίλτρο TENAX-TA με θερμική εκρόφηση βρέθηκε όριο ανίχνευσης 0,6 μg/m³ [12]. Ακόμα έχει βρεθεί συγκέντρωση νικοτίνης μεταξύ 0,01 και 6,21 mg/m³ με δειγματοληψία σε προσροφητικό ενεργού άνθρακα και διαλύτη εκχύλισης και ανάλυση με GC-MS [39].

4.4.3 ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΑ

Τα καρβονύλια είναι από τα κύρια συστατικά που βρίσκονται σε ίχνη στα υγρά των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Η υγροχρωματογραφία έχει ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση των καρβονυλίων. Μεταξύ των καρβονυλίων η ακεταλδεΐδη, η φορμαλδεΐδη και η ακρολεΐνη έχουν βρεθεί ως κύριες ενώσεις στα υγρά αναπλήρωσης. Σε 55 διαφορετικά υγρά αναπλήρωσης που αναλύθηκαν με HPLC-DAD βρέθηκε η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης μεταξύ 0,31-17,22 μg/g, η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης μεταξύ 0,036-15,61 μg/g, η συγκέντρωση της ακετόνης μεταξύ 0,080-1254,42 μg/g, η συγκέντρωση της προπανάλης μεταξύ 0,12-7,73 μg/g, η συγκέντρωση της ακετόνης μεταξύ 0,080-1254,42 μg/g, η συγκέντρωση της βουτανάλης μεταξύ 0,13-7,30 μg/g [13].

Ακόμα, τα καρβονύλια είναι μία από τις κύριες ουσίες που απελευθερώνονται μέσω των ατμών του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Το χαμηλό μοριακό τους βάρος ευθύνεται για την υψηλή τους μεταβλητότητα και αντιδραστικότητα, γεγονός που τα καθιστά δύσκολα στην ανάλυση [45]. Χρησιμοποιώντας 2,4 δίνιτρο-

φαίνυλο-υδραζίνη (DNPH) και εισάγοντας το δείγμα σε HPLC-PDA, μπορούν να ανιχνευθούν η φορμαλδεΰδη, η ακεταλδεΰδη, η ακετόνη και η ακρολεΐνη σε δείγματα ατμού με όρια ανίχνευσης 0,03, 0,04, 0,05 και 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα [12]. Ο σχηματισμός της φορμαλδεΰδης και της ακεταλδεΰδης προέρχεται από την οξειδωση της προπυλενογλυκόλης κατά την θέρμανση της από το ηλεκτρονικό τσιγάρο. Έχει βρεθεί φορμαλδεΰδη και ακεταλδεΰδη στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου μεταξύ 2 ως 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [37]. Επίσης, έχει βρεθεί ποσότητα καρβονυλίων μεταξύ 60 και 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [32,34]. Φίλτρα από υαλοβάμβακα έχουν χρησιμοποιηθεί για να προσροφηθούν τα καρβονύλια από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

4.4.4 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΠΟΕ)

Γενικά πτητικές οργανικές ενώσεις δεν θα έπρεπε να περιέχονται στα υγρά αναπλήρωσης των ηλεκτρονικών τσιγάρων. Έχουν βρεθεί σε χαμηλότερες ποσότητες από ότι άλλες ενώσεις όπως τα καρβονύλια. Για να προσδιοριστούν οι διάφορες οργανικές πτητικές ενώσεις στα υγρά αναπλήρωσης συχνά χρησιμοποιείται ως αναλυτική τεχνική η GC-MS ή η LC-MS. Έχει αναφερθεί η συγκέντρωση του βενζολίου σε 1,5 ng/ μL με σωλήνα ροής ιόντων με φασματομετρία μαζών (shift-MS) και όριο ανίχνευσης 0,3 ng/ μL [15]. Ακόμα, έχει αναφερθεί η συγκέντρωση του βενζολίου μεταξύ 0,11-13,20 $\mu\text{g}/\text{g}$, του m(p) ξυλενίου μεταξύ 0,11-13,20 $\mu\text{g}/\text{g}$, του 2,5 διμέθυλοφουρανίου μεταξύ 0,25-3,42 $\mu\text{g}/\text{g}$, του τολουολίου μεταξύ 0,10-16,09 $\mu\text{g}/\text{g}$, του ο-ξυλενίου μεταξύ 0,13-17,31 $\mu\text{g}/\text{g}$, του αιθυλοβενζολίου μεταξύ 0,11-11,43 $\mu\text{g}/\text{g}$, του στυρενίου μεταξύ 0,04-8,56 $\mu\text{g}/\text{g}$, της βενζαλδεΰδης μεταξύ 1,25-4,38 $\mu\text{g}/\text{g}$, του 2 μεθυλοφουρανίου μεταξύ 0,61-1,65 $\mu\text{g}/\text{g}$ και για το 1,3 πενταδιένιο η συγκεντρωσή του βρέθηκε στα 0,56 $\mu\text{g}/\text{g}$ στα διάφορα υγρά αναπλήρωσης που μελετήθηκαν. Όλες αυτές οι οργανικές ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω αναλύθηκαν με GC-MS [13].

Το κύριο ρεύμα καπνού των συμβατικών τσιγάρων είναι γνωστό ότι απελευθερώνει διάφορους τύπους ΠΟΕ (όπως βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, και στυρόλιο). Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις που παράγονται κατά το άτμισμα (δηλαδή όταν καπνίζουμε ηλεκτρονικό τσιγάρο) είναι πολύ μικρότερες ποσοτικά από ό,τι άλλες ενώσεις (π.χ. καρβονύλια) [22]. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις του ηλεκτρονικού τσιγάρου μπορούν να

συλλεχθούν με φίλτρο Tenax και να μετρηθούν με TD-GC/MS. Έχει βρεθεί τολουόλιο σε συγκέντρωση 3,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [38].

4.4.5 ΝΙΤΡΟΖΑΜΙΝΕΣ (TSNAs)

Οι νιτροζαμίνες (TSNAs) είναι γνωστές ως καρκινογόνες ενώσεις. Σε αυτές περιλαμβάνονται η N-νιτροζοαναβασίνη [N-nitrosoanabasine (NAB)], η N-νιτροζοαναβατίνη [N-nitrosoanatabine (NAT)], η N-νιτροζονορνικοτίνη [N-nitrosoornicotine (NNN)], και η 4- (μεθυλο νιτροζοαμινο) -1- (3-πυριδυλο) -1-βουτανόνη [4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK)]. Μεταξύ αυτών, οι NNN και NNK κατηγοριοποιούνται ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο. Έχουν βρεθεί οι νιτροζαμίνες σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων, η συγκέντρωση των NNK, NAT και NAB σε 55 διαφορετικά υγρά αναπλήρωσης που αναλύθηκαν με HPLC-MS/MS ήταν 5,56-6,88, 0,93-3,80 και 0,51-2,27 ng/g αντίστοιχα [13].

Η παρουσία νιτροζαμινών στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου ελέγχθηκε με υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης (UPLC) [34]. Η συλλογή των ατμών του ηλεκτρονικού τσιγάρου έγινε με πλυντρίδες με την χρήση οργανικού διαλύτη εκχύλισης (μεθανόλη) και το περιεχόμενο συμπυκνώθηκε στους 50° C. Τα όρια ανίχνευσης για τις NNN και NNK βρέθηκαν σε 46 και 137 pg αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι η νικοτίνη και τα νιτρικά άλατα είναι πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό των νιτροζαμινών. Η μετατροπή της νικοτίνης σε νορνικοτίνη μπορεί να αυξήσει την ποσότητα της NNN άρα και την συνολική ποσότητα των νιτροζαμινών.

4.4.6 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥς)

Η συγκέντρωση των ΠΑΥ για τα 55 διαφορετικά υγρά που έχουν αναλυθεί με HPLC-MS/MS φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 2 [13].

Πίνακας 2: Συγκέντρωση ΠΑΥ (ng/m³) σε 55 διαφορετικά υγρά αναπλήρωσης

ΠΑΥ	Συγκέντρωση (ng/m ³)
Ναφθαλένιο	4,59-5,85
Ακεναφθυλένιο	2,75-3,00
Ακεναφθένιο	1,86-2,98
Φλουορένιο	4,13-6,13
Φεναθρένιο	2,91-10,50
Πυρένιο	1,75-12,13
Φλουορανθένιο	1,73-9,44
Ανθρακένιο	3,97-6,80
Βένζο[a] ανθρακένιο	0,61-2,45
Χρυσένιο	0,52-2,18
Βένζο[b] φλουορανθένιο	1,40-2,36
Βένζο [k] φλουορανθένιο	1,06-2,33
Βένζο[a] πυρένιο	1,06-2,44
Δίβενζο [a,h] ανθρακένιο	0,71-1,68
Βένζο[g,h,i] περυλένιο	0,65-2,10
Ινδένιο [1,2,3-cd] πυρένιο	0,79-2,30

Παρόμοια με τις νιτροζαμίνες, είναι και οι ΠΑΥς που είναι και αυτοί προϊόντα ατελούς καύσης των οργανικών ενώσεων, οι ΠΑΥς συλλέχθηκαν με φίλτρο χαλαζία από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου και ανιχνεύτηκαν με GC-MS με όριο ανίχνευσης 0,1 ng/m³ [24]. Στον παρακάτω πίνακα 3 φαίνονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων ύστερα από χρήση ηλεκτρονικού τσιγάρου από ομάδα εθελοντών σε δωμάτιο (εμβαδού 18 m² και όγκου 45m³) για έξι μέρες, 2 ώρες κάθε ημέρα [24].

Πίνακας 3: Οι συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng/m³) που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια έξι ημερών σε δωμάτιο

ΠΑΥ	Συγκέντρωση (ng/m ³)
Ναφθαλένιο	10 - 60
Ακεναφθυλένιο	0,4 - 8,5
Ακεναφθένιο	12 - 69
Φλουορένιο	28 - 68
Φεναθρένιο	60 - 130
Πυρένιο	0,3 – 2,4
Φλουορανθένιο	1,0 – 5,0
Ανθρακένιο	1,6 - 6,3
Βένζο[α] ανθρακένιο	<0,2
Χρυσένιο	<0,2
Βένζοφλουορανθένια	0,2 – 1,8
Βένζο[α] πυρένιο	0,4
Δίβενζο [α,η] ανθρακένιο	<0,2
Βένζο[g,h,i] περυλένιο	<0,2
Ινδένιο [1,2,3-cd] πυρένιο	0,2 - 0,6

4.4.7 ΜΕΤΑΛΛΑ

Πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανίχνευση των επιπέδων μετάλλων (κασσιτέρου, αργύρου, σιδήρου, νικελίου, και αλουμινίου) σε αερολύματα ηλεκτρονικού τσιγάρου. Έχουν ανιχνευτεί σωματίδια μεγέθους μικρότερα από 1000 μm, και αυτό έγινε εφικτό με την εφαρμογή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) με ICP-OES [25]. Σε ανάλυση που έγινε στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου με ICP-MS διαπιστώθηκαν οι συγκεντρώσεις αρκετών ιχνοστοιχείων (αλουμίνιο, ασβέστιο, χρώμιο, χαλκός, σίδηρος, μαγγάνιο, μαγνήσιο, νικέλιο, κασσίτερος, βανάδιο και ψευδάργυρος) να είναι μεταξύ 0,3 και 667 ng/m³ [24].

4.4.8 ΣΟΛΑΝΕΣΟΛΗ

Η συγκέντρωση της σολανεσόλης σε διάφορα δείγματα υγρών αναπλήρωσης έχει βρεθεί από 0,060 ως 49,26 μg/g. Στα περισσότερα δείγματα η ποσότητα της σολανεσόλης ήταν κάτω από 3,5 μg/g, με εξαίρεση δύο δείγματα όπου η συγκέντρωση της ήταν περίπου 49 μg/g. Η σολανεσόλη μετρήθηκε με HPLC-DAD [13].

4.4.9 ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι φαινολικές ενώσεις σε δείγματα υγρών αναπλήρωσης έχουν ανιχνευτεί και ποσοτικοποιηθεί με υγροχρωματογραφία με ανιχνευτή φθορισμού (HPLC-FLD). Το εύρος συγκέντρωσης για αυτές τις ενώσεις ήταν 0,10 μg/g για πάρα-διυδρόξυ βενζόλιο, 0,39-0,45 μg/g για το όρθο- διυδρόξυβενζόλιο, 0,080-1,23 μg/g για την φαινόλη, 0,040-0,43 μg/g για την m(p) κρεσόλη (αδυναμία διαχωρισμού μέτα και πάρα κρεσόλης) και 0,070-4,31 μg/g για την όρθο-κρεσόλη [13].

Συμπερασματικά, είναι σαφές ότι μπορούν να απελευθερωθούν διάφοροι ρύποι σε διάφορες ποσότητες από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου όμοια και από το υγρό αναπλήρωσης. Καρβονύλια, Πτητικές Οργανικές Ενώσεις, Νιτροζαμίνες, Μέταλλα, Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες έχουν βρεθεί σε πολλά δείγματα ατμού ηλεκτρονικών τσιγάρων. Η νικοτίνη έχει επίσης ανιχνευθεί τόσο στα υγρά αναπλήρωσης όσο και στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Επιπλέον, οι ποσότητες της PG και της VG βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου απ'ότι στο υγρό αναπλήρωσης.

4.5 ΣΥΝΟΨΗ ΤΡΟΠΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ, ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

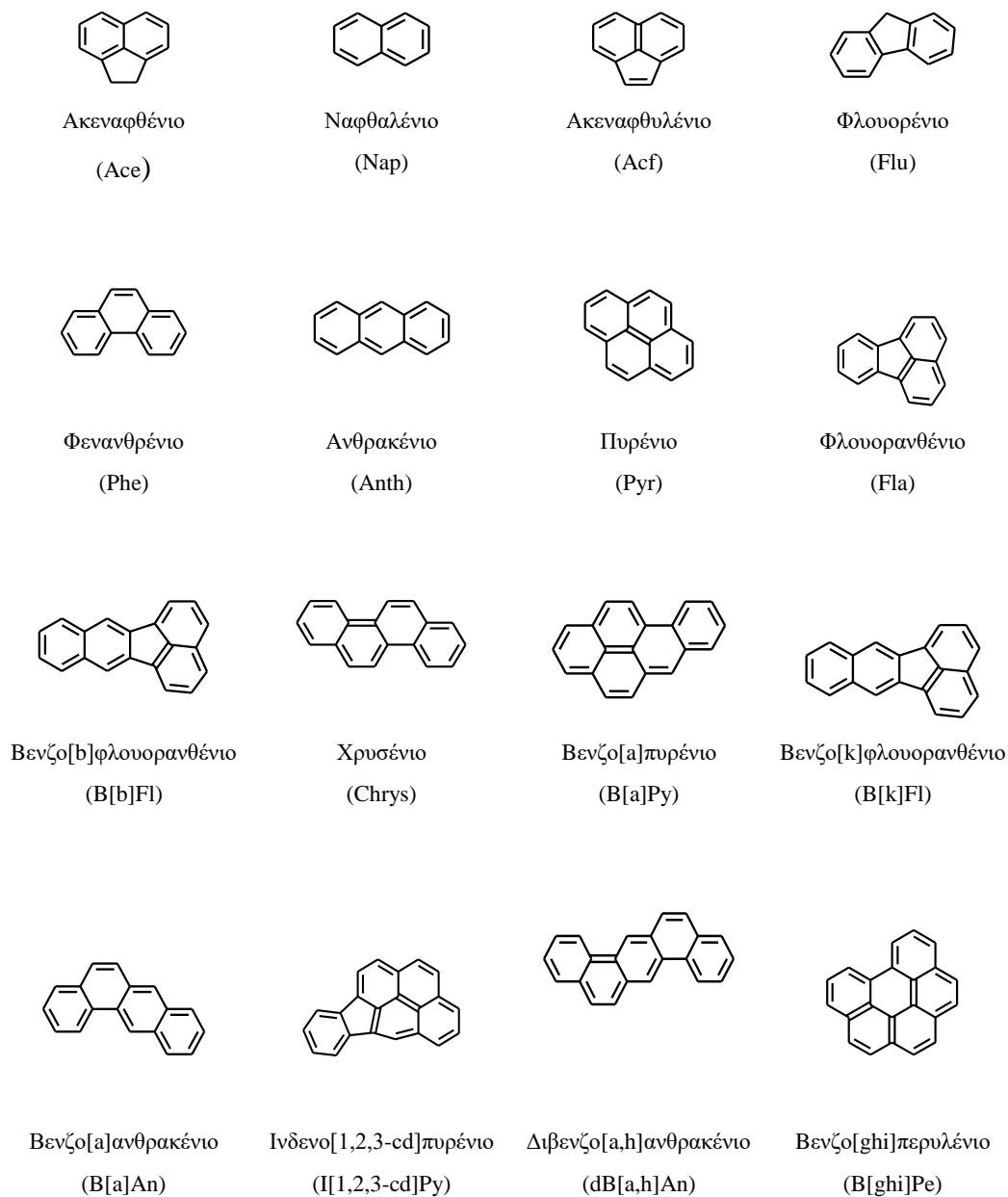
Συνοψίζοντας παρατηρώντας το παρακάτω σχήμα (σχήμα 2) βλέπουμε διαφορους τρόπους δειγματοληψίας, προκατεργασίας και ανάλυσης για διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων τόσο στον ατμό/αεροζόλ όσο και στο υγρό αναπλήρωσης των ηλεκτρονικών τσιγάρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥΣ)

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥΣ), γνωστοί και ως πολυπυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic ή polynuclear aromatic hydrocarbons), είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους [46]. Ο πιο απλός ΠΑΥ είναι το ναφθαλένιο ($C_{10}H_8$) με δύο συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Οι ΠΑΥΣ διακρίνονται σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (ναφθαλένια, φλουορένια, φαινανθρένια και ανθρακένια) που περιέχουν 2-3 αρωματικούς δακτυλίους και σε υψηλού μοριακού βάρους (χρυσένιο, κορονένιο) με 4-7 αρωματικούς δακτυλίους. Είναι ενώσεις αδιάλυτες στο νερό, υψηλού σημείου ζέσεως και τάσης ατμών [47]. Μέχρι την αρχή του 20^{ου} αιώνα υπήρχε γενικά ισορροπία μεταξύ των σχηματιζόμενων και των απομακρυνόμενων ΠΑΥ με αποτέλεσμα να υπάρχει μια μικρή και σταθερή ρύπανση υποβάθρου, αργότερα λόγω της έντονης βιομηχανοποίησης η ισορροπία αυτή διαταράχτηκε με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί τοπική κυρίως αλλά και ευρύτερη συσσώρευση των ΠΑΥ στο περιβάλλον [48]. Οι ΠΑΥΣ βρίσκονται σε μικρή συγκέντρωση σε σχέση με άλλους ρύπους, όπως το διοξείδιο του θείου και τα οξειδία του αζώτου, όμως θεωρούνται επικίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου [49]. Δεκαέξι από τους ΠΑΥΣ (σχήμα 3) έχουν χαρακτηριστεί ρύποι άμεσης προτεραιότητας (Primary Pollutants) από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA, Environmental Protection Agency) και έχουν θεσπιστεί κανόνες για τα επιθυμητά επίπεδα αυτών στην Ευρώπη από το Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, World Health Organization) [50].

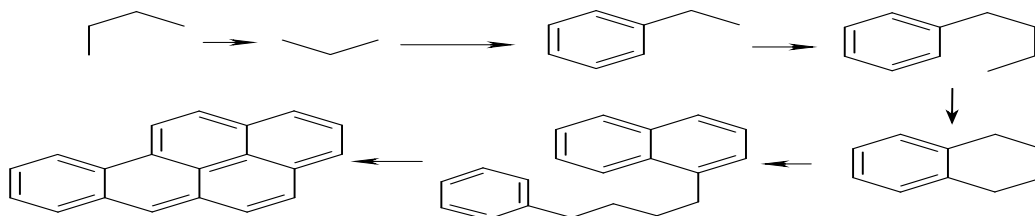


Σχήμα 3: Δεκάξι χαρακτηριστικοί Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

5.2 ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Οι ΠΑΥς εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ng/m^3), όμως το 70-90% αυτών βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια. Οι ΠΑΥς προέρχονται είτε από φυσικές, είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Η κυριότερη φυσική και ανθρωπογενής δραστηριότητα είναι η καύση. Ο μηχανισμός σχηματισμού των ΠΑΥ κατά την ατελή καύση είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από τις συνθήκες. Στη φλόγα της καύσης δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες μέσω πυρόλυσης, οι οποίες μπορούν να περιέχουν ένα ή και

περισσότερα άτομα άνθρακα και στη συνέχεια συνδυάζονται γρήγορα μεταξύ τους σε υψηλή θερμοκρασία. Στην αναγωγική ζώνη της φλόγας (έλλειψη O₂) τα θραύσματα ενώνονται προς μερικώς συμπυκνωμένα αρωματικά μόρια. Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 4) φαίνεται ο τρόπος σχηματισμού του βενζο[α]πυρενίου.



Σχήμα 4: Σχηματισμός βενζο[α]πυρενίου από πυρόλυση οργανικής ύλης [46]

Η κυριότερη φυσική πηγή των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα και γενικά στο περιβάλλον είναι οι πυρκαγιές των δασών [51]. Ακολουθούν σε σπουδαιότητα η ηφαιστειακή έκλυση [46]. Οι κύριες ανθρωπογενείς εκπομπές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα οφείλονται στην καύση ορυκτών καυσίμων από κινητές και σταθερές πηγές [52]. Στα μεγάλα αστικά κέντρα τα οδικά οχήματα παράγουν μεγάλες ποσότητες ΠΑΥ, οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από το είδος του οχήματος, είναι γεγονός ότι τα πετρελαιοκίνητα μεταφορικά μέσα εκπέμπουν 30-100 φορές περισσότερο σωματιδιακής μορφής ΠΑΥς από ότι τα καταλυτικά βενζινοκίνητα [53] και ότι τα καταλυτικά αυτοκίνητα εκπέμπουν ποσότητες ΠΑΥ μικρότερες έως και 25 φορές ανά χιλιόμετρο από ότι αυτά που δεν έχουν καταλύτη [54]. Επίσης, εξαρτώνται από το είδος του καυσίμου, η αμόλυβδη βενζίνη που έχει μεγάλο ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και η περιεκτικότητα του καυσίμου σε ενώσεις που μπορούν να δώσουν ελεύθερες ρίζες έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη παραγωγή εκπεμπόμενων ΠΑΥ. Ακόμη οι συνθήκες λειτουργίας της μηχανής καθώς και η παλαιότητα του οχήματος προκαλούν αύξηση των ποσοτήτων των ΠΑΥ [55]. Εύλογο είναι το συμπέρασμα ότι περίπου το 90% των εκπεμπόμενων ΠΑΥ προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές.

5.3 ΠΑΥΣ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ

Σε εσωτερικούς χώρους οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν προέρχονται μόνο από την διήθηση ή την εισβολή του εξωτερικού αέρα αλλά και από εσωτερικές πηγές εκπομπής όπως το κάπνισμα, το μαγείρεμα, η

οικιακή θέρμανση με σόμπες καυσίμων και τζάκια, καθώς και από τις εκπομπές αρωματικών και κεριών [56,57]. Όσον αφορά τους χαμηλού μοριακού βάρους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, η επίδραση των χαρακτηριστικών του σπιτιού και οι εσωτερικές δραστηριότητες τείνουν να είναι μεγαλύτερες από την επίδραση της διείσδυσης εξωτερικού αέρα. Από την άλλη πλευρά, ενώ οι εσωτερικές πηγές συνεισφέρουν σε ΠΑΥς με δύο ή τρεις δακτυλίους, ο εξωτερικός αέρας μπορεί να συμβάλλει σημαντικά σε εκείνους με τέσσερις ή περισσότερους δακτυλίους [58]. Επίσης, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζονται σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων στο κρεόσωτο, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί παραδοσιακά ως συντηρητικό ξύλου στα θεμέλια των κτιρίων, σε φράχτες και στην κατασκευή επίπλων. Ενδεικτικά, τα επίπεδα του βένζο[α]πυρενίου κυμαίνονται στα 58-749 μg/g σε προϊόντα ξύλου εμποτισμένα με κρεόσωτο [59].

5.4 ΟΔΟΙ ΕΚΘΕΣΗΣ ΣΕ ΠΑΥς

Οι άνθρωποι εκτίθενται σε ΠΑΥς μέσω διαφόρων οδών, όπως είναι η εισπνοή αέρα και επαναιωρούμενης σωματιδιακής ύλης και σκόνης, η κατανάλωση τροφής και νερού και η δερματική επαφή με χώμα και σκόνη [60].

Γενικά, η έκθεση των ανθρώπων σε ΠΑΥς γίνεται μέσω της εισπνοής του ρυπασμένου αέρα και της κατανάλωσης τροφίμων και νερού, όπως τα καπνιστά και τα κρέατα και ψάρια ψημένα σε σχάρα [61]. Η κατανάλωση τροφίμων είναι πιθανό να είναι η μεγαλύτερη οδός έκθεσης συγκριτικά με την εισπνοή για ένα μεγάλο τμήμα του γενικού πληθυσμού που εκτίθεται σε ΠΑΥς. Πρόσφατες έρευνες σχετικά με την έκθεση σε βένζο[α]πυρένιο σε μη καπνιστές στις αναπτυσσόμενες χώρες έδειξαν ότι το εύρος και το μέγεθος της διατροφικής έκθεσης (0,5 έως 320 ng/ημέρα) είναι γενικά μεγαλύτερο από ότι της εισπνοής (0,15-26ng/ημέρα). Στις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου η βιομάζα χρησιμοποιείται γενικά για το μαγείρεμα σε σπίτια χωρίς καπνοδόχο ή με ανεπαρκή καπνοδόχο, η συνεισφορά της εισπνοής στην έκθεση σε βένζο[α]πυρένιο μπορεί να είναι της τάξης των 138-3320 ng/ημέρα και επομένως γίνεται ο κυρίως συνεισφέρων στην καθημερινή δόση [62].

5.5 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

5.5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Για την ανίχνευση της μεταλλαξογόνου δράσης των ΠΑΥ αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι. Η σημαντικότερη μελέτη και καταγραφή των καρκινογόνων και μεταλλαξογόνων ουσιών έχει επιτευχθεί από το 1975 μέχρι σήμερα από την IARC (International Agency for Research on Cancer) της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας [63]. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4) παρουσιάζονται οι ομάδες κατάταξης.

Πίνακας 4: Οι ομάδες κατάταξης των χημικών ουσιών κατά την IARC

Ομάδα	Χαρακτηριστικό Ομάδας	Μαρτυρίες- Πειραματικά δεδομένα
1	Η ουσία, μίγμα κλπ είναι καρκινογόνος στον άνθρωπο	Επαρκείς ερευνητικές μαρτυρίες από επιδημιολογικές έρευνες και σε πειραματόζωα για την ικανότητα καρκινογένεσης
2A Βενζο[α]πυρένιο Δίβενζο[α,η] ανθρακένιο	Η ουσία, μίγμα κλπ είναι πιθανώς καρκινογόνος στον άνθρωπο	Περιορισμένη μαρτυρία για την ικανότητα καρκινογένεσης στον άνθρωπο από επιδημιολογικές έρευνες επαρκή μαρτυρία από πειράματα σε πειραματόζωα
2B Ινδένιο [1,2,3-cd] πυρένιο Ναφθαλένιο Βένζοφλουορανθένια Χρυσένιο Βενζο[α]ανθρακένιο	Η ουσία, μίγμα κλπ είναι ενδεχόμενα καρκινογόνος στον άνθρωπο	Περιορισμένη μαρτυρία για ικανότητα καρκινογένεσης στον άνθρωπο και λιγότερη από επαρκής μαρτυρία από πειράματα σε πειραματόζωα
3 Βενζο[g,h,i] περυλένιο Ακεναφθυλένιο Φλουορένιο Φεναθρένιο Ανθρακένιο Πυρένιο Φλουορανθένιο	Η ουσία, μίγμα κλπ δε μπορεί να ταξινομηθεί ως προς την ικανότητα καρκινογένεσης	Ανεπαρκής μαρτυρία για καρκινογόνο δράση, περιορισμένες ενδείξεις σε πειραματόζωα, εάν υπάρχουν ενδείξεις σε πειραματόζωα, ο μηχανισμός δράσης δε λειτουργεί στον άνθρωπο
4	Η ουσία, μίγμα κλπ πιθανώς δεν είναι καρκινογόνος	Πειραματικά δεδομένα δείχνουν απουσία ικανότητας καρκινογένεσης

Το ενδιαφέρον, όμως, επικεντρώνεται στην κινητική των λιπόφιλων υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, όπως το βενζο[α]πυρένιο, γιατί είναι εκείνοι που επηρεάζουν σημαντικότερα την ανθρώπινη υγεία.

5.5.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Η κύρια οδός έκθεσης σε ΠΑΥς στο εσωτερικό περιβάλλον είναι μέσω των πνευμόνων και της αναπνευστικής οδού μετά από εισπνοή αερολυμάτων και σωματιδίων που τους περιέχουν. Τα στοιχεία σχετικά με την τύχη των ΠΑΥ στους πνεύμονες, βασίζονται κυρίως σε ζώα και in vitro μελέτες [64].

Μετά την απόθεση στους αεραγωγούς κρίσιμο ρόλο για την τύχη των ΠΑΥ διαδραματίζει η δομή τους, οι διαστάσεις τους και η χημική σύσταση των σωματιδίων.

5.5.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Οι ΠΑΥς γρήγορα και ευρέως κατανέμονται στο σώμα. Ως λιπόφιλες ενώσεις περνούν εύκολα τις βιολογικές μεμβράνες. Ανιχνεύσιμα επίπεδα βένζο[α]πυρενίου μπορούν να παρατηρηθούν στους περισσότερους ιστούς σε λεπτά έως ώρες μετά την έκθεση, ανεξάρτητα από την οδό έκθεσης [65]. Το βενζο[α]πυρένιο αλλά και οι άλλοι ΠΑΥς μπορούν να διασχίσουν εύκολα το φραγμό του πλακούντα [66], ενώ στο μητρικό γάλα έχουν ανιχνευθεί ποσότητες τάξης μεγέθους του $\mu\text{g/g}$ με το ναφθαλένιο να έχει τη μεγαλύτερη αφθονία [67].

5.5.4 ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Ο μεταβολισμός των ΠΑΥ έχει καθοριστική σημασία για την τοξικότητά τους. Οι μητρικοί ΠΑΥς έχουν σχετικά περιορισμένη χημική δράση και πρέπει να ενεργοποιηθούν σε ηλεκτρονιόφιλα ενδιάμεσα, μέσω μεταβολικών αντιδράσεων, ώστε να παρουσιάσουν τις καρκινογόνες επιδράσεις τους [68,69]. Τρεις πορείες ενεργοποίησης των ΠΑΥ έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία με χαρακτηριστικό παράδειγμα του βενζο[α]πυρενίου.

5.6 ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΡΚΙΝΟΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Μέχρι τις αρχές του 21^{ου} αιώνα λίγες μελέτες είχαν ασχοληθεί με την επίδραση της έκθεσης σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα στον καρκίνο του ανθρώπου. Μέχρι τότε μελέτες που

χρησιμοποιούσαν άλλους δείκτες έκθεσης (PM ή NO₂) είχαν δείξει συσχετίσεις μεταξύ της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και του καρκίνου του πνεύμονα [70,71]. Η ανάλυση των δεδομένων των Ηνωμένων Πολιτειών για τον καρκίνο του πνεύμονα, την έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια σε συνδυασμό με παλαιότερα δεδομένα συγκεντρώσεων ΠΑΥ και μετάλλων στον αέρα, υποστηρίζουν την άποψη ότι γνωστά χημικά καρκινογόνα πιθανώς να ευθύνονται για τον καρκίνο του πνεύμονα [72]. Άλλες μελέτες έδειξαν αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης παιδικού καρκίνου του εγκεφάλου [73]. Τόσο η προκαθορισμένη έκθεση των γονέων σε ΠΑΥς όσο και η συνήθεια του καπνίσματος έχουν συνδεθεί με αυξημένες πιθανότητες για παιδικό καρκίνο του εγκεφάλου. Νεότερες μελέτες έχουν επίσης δείξει ότι ο παιδικός καρκίνος ενδεχομένως να προκαλείται από χρωμοσωμικές εκτροπές στο αίμα του ομφάλιου λώρου οι οποίες σχετίζονται με προγεννητική περιβαλλοντική έκθεση της μητέρας σε αερομεταφερόμενους ΠΑΥς [74].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ - ΒΤΕΧ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ –ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ο όρος πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) χρησιμοποιείται για να περιγράψει μία ευρεία τάξη οργανικών ενώσεων με ένα ως δέκα άτομα άνθρακα. Τα VOCs συνήθως εκπέμπονται ως αέρια από διάφορες ουσίες που βρίσκονται στην υγρή ή αέρια κατάσταση. Ερμηνεύοντας αυστηρά τον όρο «πτητικές οργανικές ενώσεις» σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) και την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency, EPA) περιλαμβάνεται πλήθος οργανικών ενώσεων. Είναι οι ενώσεις που στο μόριο τους περιέχουν άτομα άνθρακα και εμφανίζουν τάση ατμών μεταξύ 1 Torr (0,133kPa) και 760 Torr (101,3 kPa) υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (πίεση 101 kPa, θερμοκρασία 293,15 K). Οι πτητικές οργανικές ενώσεις είναι πολυάριθμες, ποικίλες και πανταχού παρούσες. Συνήθως προέρχονται φυσικά από το περιβάλλον, αλλά αρκετές προέρχονται από ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι περισσότερες γεύσεις και οσμές προέρχονται από τις πτητικές οργανικές ενώσεις (ΠΟΕ). Μερικές πτητικές οργανικές ενώσεις είναι επικίνδυνες για την υγεία του ανθρώπου και μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο περιβάλλον. Οι ΠΟΕ που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες ρυθμίζονται κι ελέγχονται από τον νόμο, ειδικά οι ενώσεις εκείνες που χρησιμοποιούνται εντός των κατοικιών, όπου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες [75].

6.2 ΠΗΓΕΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μια πλήρης καταγραφή είναι αδύνατη, λόγω του μεγάλου αριθμού και των πολλών διαφορετικών ειδών τους. Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη χημική σύνθεση των οργανικών πτητικών ενώσεων και χωροχρονικές διαφοροποιήσεις κατά την διάρκεια της εκπομπής τους. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν στις βιογενείς πηγές εκπομπής (δηλαδή φυσικής προέλευσης) και στις ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής. Στις βιογενείς πηγές ανήκουν οι αγροτικές καλλιέργειες, τα δάση, οι ωκεανοί, η καύση της βιομάζας, οι πυρκαγιές και τα ηφαίστεια. Στις ανθρωπογενείς πηγές

εκπομπής ανήκουν τα οχήματα, οι βιομηχανίες, βιοτεχνίες χρωμάτων, διαλυτών. Άλλες πηγές οργανικών πτητικών ενώσεων είναι τα χρώματα, η βενζίνη, οι κόλλες, καλλυντικά, καθαριστικά, αποσμητικά χώρου, γυαλιστικά, βερνίκια, κάπνισμα. Ακόμα, και το ίδιο το σώμα παράγει οργανικές πτητικές ενώσεις από δύο διεργασίες, πρώτον από το μεταβολισμό του σώματος και δεύτερον από τις ασθένειες του σώματος. Οι μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα διάφορα όργανα του σώματος (συκώτι, πάγκρεας κ.τ.λ) έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση πτητικών οργανικών ενώσεων στο αίμα [75].

6.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Η κυριότερη επίδραση των ΠΟΕ στο περιβάλλον είναι η δημιουργία φωτοχημικής ρύπανσης στις μεγαλουπόλεις. Επίσης συμμετέχουν στον σχηματισμό των αερολυμάτων, της όξινης βροχής και του όζοντος. Η ικανότητα τους να επιδρούν στην υγεία των ανθρώπινων οργανισμών ποικίλλει. Ορισμένες από τις ενώσεις αυτές είναι υψηλής τοξικότητας ενώ άλλες δεν έχουν καμία επίδραση. Η έκταση και η φύση της επίδρασης των ΠΟΕ στον άνθρωπο εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους, το χρόνο έκθεσης και την κατάσταση της υγείας του ατόμου.

6.4 ΒΤΕΧ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

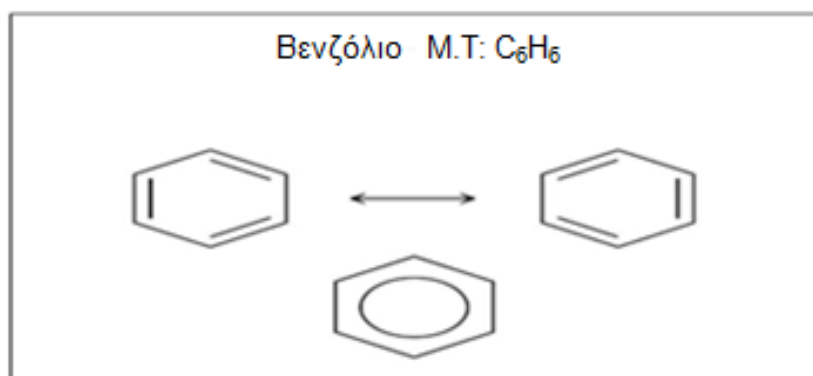
ΒΤΕΧ είναι το ακρωνύμιο που αναφέρεται στο βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια. Οι ουσίες αυτές είναι κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων που βρέθηκαν σε παράγωγα του πετρελαίου όπως η βενζίνη. Η κύρια φυσική πηγή των ΒΤΕΧ είναι το κάρβουνο το οποίο όταν θερμανθεί στους 1000°C απουσία αέρα υφίσταται θερμική διάσπαση και προκύπτει ένα μίγμα πτητικών προϊόντων αποκαλούμενο «λιθανθρακόπισσα». Η κλασματική απόσταξη της οποίας παρέχει μια πληθώρα αρωματικών ενώσεων. Τα ΒΤΕΧ χρησιμοποιούνται στην παρασκευή χρωμάτων, ελαστικών, συνθετικών ρητινών και καουτσούκ. Στη βιομηχανία αποτελούν διαλύτες και ενδιάμεσα προϊόντα. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, IARC) έχει ταξινομήσει το βενζόλιο ως ομάδα 1 (καρκινογόνος για τον

άνθρωπο), το αιθυλοβενζόλιο ως ομάδα 2B (πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο), και το τολουόλιο και το ξυλόλιο ως ομάδα 3 (δεν ταξινομούνται όσον αφορά την καρκινογένεσή του στον άνθρωπο) [77]. Λόγω των τοξικολογικών ιδιοτήτων τους, με κύριο πρωταγωνιστή το βενζόλιο, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη ειδικών αναλυτικών μεθόδων για την μέτρηση αυτών των ενώσεων στον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

6.4.1 BENZOLIO

Το βενζόλιο είναι μία από τις ενώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων που βρίσκονται σαν πρόσθετα στην αμόλυβδη βενζίνη (μαζί με το τολουόλιο και το ξυλόλιο). Η πρόσληψη βενζολίου από τον άνθρωπο συνδέεται με τη λευχαιμία και γενικά με την καρκινογένεση. Απελευθερώνεται σε σημαντικές ποσότητες στην ατμόσφαιρα από τα καταλυτικά αυτοκίνητα ενώ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και περιέχεται στα τσιγάρα.

Έχει παρατηρηθεί ότι η έκθεση του ανθρώπου στο βενζόλιο μέσω αναπνοής προκαλεί νευρολογικά συμπτώματα όπως ίλιγγο, υπνηλία, πονοκεφάλους, ακόμα και αναισθησία. Έκθεση σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις βενζολίου μπορούν να προκαλέσουν τον θάνατο [76].



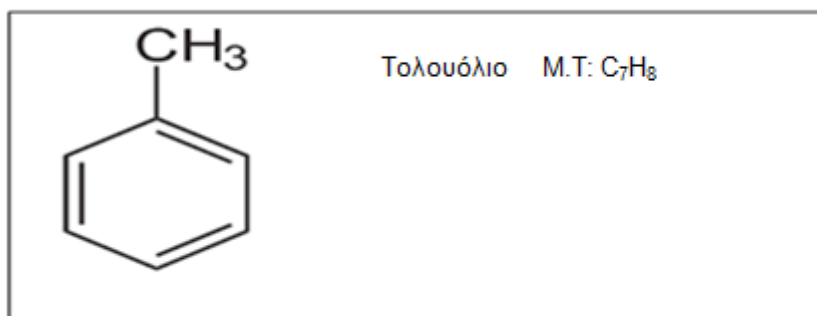
Σχήμα 5: Συντακτικός τύπος του βενζολίου

6.4.2 ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ

Το τολουόλιο βρίσκεται συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα εσωτερικού χώρου από την χρήση των κοινών οικιακών προϊόντων αλλά και από τον καπνό του τσιγάρου. Μεγάλη έκλυση τολουολίου υπάρχει σε βαφεία όπως και σε τυπογραφεία, όπου το τολουόλιο χρησιμοποιείται ως διαλυτικό

μέσο. Ακόμα στην ατμόσφαιρα εκλύεται από τα μεταφορικά μέσα, κατά την διάρκεια της παραγωγής του καθώς και από τα βιομηχανικά προϊόντα.

Το πρωταρχικό όργανο – στόχος για την τοξικότητα του τολουολίου αποτελεί το κεντρικό νευρικό σύστημα, τόσο στα ζώα όσο και στον άνθρωπο σε οξείες και χρόνιες εκθέσεις. Στα συμπτώματα, μετά από έκθεση στο τολουόλιο, συμπεριλαμβάνονται ναυτία, υπνηλία, πονοκέφαλος ενώ η κατάπτωση του νευρικού συστήματος καθώς και ο θάνατος προκαλείται από υψηλές συγκεντρώσεις τολουολίου. Παράλληλα έχουν παρατηρηθεί και περιπτώσεις καρδιακής αρρυθμίας. Κατά την κατάποση τολουολίου, ο άνθρωπος πεθαίνει από ολοκληρωτική κατάπτωση του νευρικού συστήματος. Η τοξικότητα του τολουολίου μπορεί να εξηγηθεί από το μεταβολισμό του. Το τολουόλιο δεν διαλύεται στο νερό και άρα αν εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό δεν μπορεί να εξέλθει από τις συνηθισμένες οδούς (ιδρώτας, ούρα κ.τ.λ). Κατά κύριο λόγο, ο μεταβολισμός του τολουολίου γίνεται με οξείδωση της μεθυλομάδας προς βενζυλική αλκοόλη αλλά μετατρέπεται και σε δύο ακόμα ιδιαίτερα τοξικούς μεταβολίτες. Οι τοξικοί μεταβολίτες οξειδώνονται σε βενζαλδεΐδη και κρεσόλες. Κάποιοι από τους μεταβολίτες του τολουολίου οδηγούν σε καταστροφή του DNA και καρκινογένεση [76].

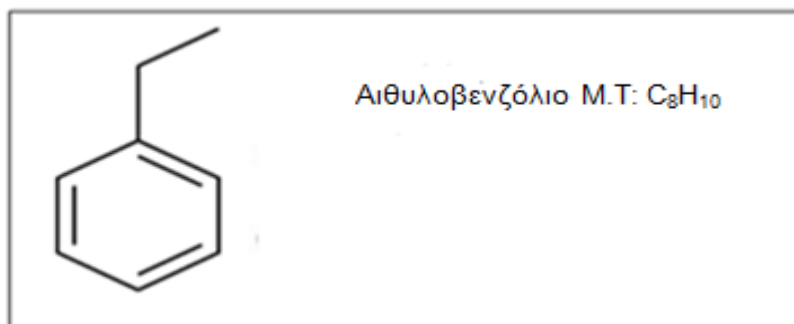


Σχήμα 6: Συντακτικός τύπος του τολουολίου

6.4.3 ΑΙΘΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ

Κύρια πηγή του αιθυλοβενζολίου είναι τα οικιακά καθαριστικά προϊόντα, οι βαφές, ο καπνός του τσιγάρου και τα φυτοφάρμακα. Εκείνοι που εκτίθενται περισσότερο στο αιθυλοβενζόλιο είναι οι εργαζόμενοι σε εργοστάσια που χρησιμοποιούν την ουσία για παραγωγή άλλων χημικών ουσιών, οι

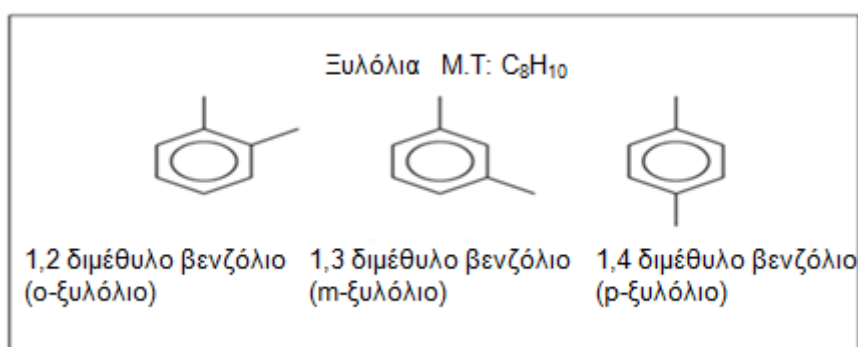
εργαζόμενοι στο φυσικό αέριο και πετρέλαιο καθώς και στα βερνίκια, χρώματα.



Σχήμα 7: Συντακτικός τύπος του αιθυλοβενζολίου

6.4.4 ΞΥΛΟΛΙΑ (ΙΣΟΜΕΡΗ ΞΥΛΟΛΙΑ)

Το μίγμα των ισομερών ξυλολίων, διασπείρονται μέσω του αέρα και έχουν ανιχνευτεί στον αέρα, στην βροχή, στο έδαφος, σε επιφανειακά ύδατα, σε ιζήματα, στο πόσιμο νερό και σε υδρόβιους οργανισμούς. Υπάρχουν τρία ισομερή ξυλόλια, το όρθο-ξυλόλιο (ο-ξυλόλιο), το μέτα-ξυλόλιο (m-ξυλόλιο) και το πάρα-ξυλόλιο (p-ξυλόλιο). Η έκθεση των ανθρώπων γίνεται τόσο ως προς το κάθε ένα από τα τρία ισομερή όσο και από το μίγμα τους. Έχει αποδειχτεί ότι όλα τα ισομερή του ξυλολίου ή το μίγμα τους προκαλούν τις ίδιες επιδράσεις, μολονότι το κάθε ισομερές δεν μετέχει ισότιμα ως προς την κάθε επίδραση. Η έκθεση μέσω εισπνοής έδειξε ότι προκαλεί δύσπνοια και ερεθισμό της μύτης και του λάρυγγα.



Σχήμα 8: Συντακτικοί τύποι ισομερών ξυλολίων

6.5 ΤΟΞΙΚΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Κατά την διάρκεια της έκθεσης, οι πτητικές οργανικές ενώσεις εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα μέσω διαφόρων οδών, κυρίως από την εισπνοή

ρυπασμένου αέρα από ανθρωπογενείς πηγές, την δερματική επαφή, την πόση ρυπασμένου ύδατος (όταν οι ΠΟΕ είναι σε υγρή μορφή) ή και ακόμα από την βρώση τροφών που περιέχουν πτητικούς υδρογονάνθρακες. Για την κατανόηση της τοξικοκινητικής συμπεριφοράς των πτητικών οργανικών ενώσεων μέσα στο ανθρώπινο σώμα, είναι σημαντικό να μελετηθούν τόσο οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ανάμεσα σε αυτές η λιποφιλικότητα και η διαλυτότητα στο νερό, που επηρεάζουν σημαντικά την συμπεριφορά τους όσο και η κατανομή τους στα ανθρώπινα όργανα (ακολουθώντας τις διαφορετικές οδούς της εισπνοής, απορρόφησης, κατάποσης). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικοκινητική συμπεριφορά και την τελική συγκέντρωση των ενώσεων και των μεταβολιτών τους μέσω της εισπνοής περιλαμβάνουν: α) το επίπεδο και την διάρκεια της έκθεσης, β) τον αερισμό των πνευμόνων, γ) την διάχυση της ένωσης μέσα στην τριχοειδή μεμβράνη, δ) την διαλυτότητα των πτητικών οργανικών ενώσεων στο αίμα, ε) την κυκλοφορία του αίματος μέσα στους πνεύμονες και σε άλλα όργανα, στ) την διάχυση των πτητικών οργανικών ενώσεων μέσω της μεμβράνης και των ιστών, ζ) την διαλυτότητα των ενώσεων στους ιστούς. Οι συνθήκες αυτές μπορούν να τροποποιηθούν από το κάπνισμα, την σωματική άσκηση, το άγχος, τις ασθένειες και άλλους παράγοντες [76].

6.6 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ-ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΣΤΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΣΩΜΑ

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις ΒΤΕΧ είναι λιπόφιλες, επομένως εφόσον εισέλθουν στην κυκλοφορία του αίματος οδηγούνται κυρίως σε ιστούς πλούσιους σε λίπος και στο μυελό των οστών. Η βιομετατροπή των ενώσεων, έχει ιδιαίτερη σημασία για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς παρουσιάζεται ως η μοναδική του άμυνα απέναντι τους. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στα παραγόμενα μεταβολικά προϊόντα, αν είναι ικανά ή όχι να βλάψουν εξίσου με την αρχική ένωση, τον οργανισμό. Επειδή το βενζόλιο, είναι η σημαντικότερη ένωση από την κατηγορία των ΒΤΕΧ, εξαιτίας της αποδεδειγμένης τοξικής και καρκινογόνου δράσης του, είναι ιδιαίτερα σημαντική η περιγραφή της μεταβολικής του διεργασίας. Το απορροφημένο βενζόλιο αρχικά μετατρέπεται με την βοήθεια των μικροσωμάτων οξειδάσης, σε εποξειδίο του βενζολίου. Αυτό το δραστικό ενδιάμεσο προϊόν, αντιδρά είτε με κυτταρικά στοιχεία, όπως

οι πρωτεΐνες ή το DNA (αυτή η αντίδραση, πιθανολογείται ότι είναι υπεύθυνη για την μυελοτοξική δράση του βενζολίου) είτε μετατρέπεται σε άλλα παράγωγα βενζολίου. Το εποξειδίο του, μπορεί να μετατραπεί μη ενζυματικά, σε φαινόλη που στην συνέχεια συνδέεται με το γλυκουρονικό ή το θειικό οξύ. Τα προϊόντα αυτής της σύζευξης, απεκκρίνονται με τα ούρα. Η φαινόλη (ελεύθερη ή συζευγμένη) αποτελεί το κύριο μεταβολικό προϊόν βενζολίου στα ούρα. Τέλος το εποξειδίο του βενζολίου βιομετατρέπεται και σε άλλες ενώσεις μέσω διάφορων διεργασιών αλλά δεν είναι σκόπιμο να ασχοληθούμε ενδελεχώς με αυτές τις διεργασίες στην παρούσα εργασία [75,76].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

7.1 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΡΧΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ

Με τον όρο αεριοχρωματογραφία χαρακτηρίζεται η κατηγορία εκείνη των τεχνικών χρωματογραφίας, όπου η κινητή φάση είναι αέρια και η στατική φάση είναι είτε στερεή είτε υγρή επί αδρανούς φορέα. Η αεριοχρωματογραφία αποτελεί την πλέον εφαρμοσμένη ενόργανη τεχνική διαχωρισμού. Με την αεριοχρωματογραφία έχουμε την δυνατότητα να προσδιορίσουμε τον αριθμό των συστατικών ενός μίγματος ουσιών, να επισημάνουμε την παρουσία ξένων προσμίξεων σε μια ουσία και να έχουμε σε πολλές περιπτώσεις, τις πρώτες ενδείξεις για την ταυτότητα των ενώσεων [78]. Στην αεριοχρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και μεταφέρεται μέσω της κινητής αέριας φάσης στη στήλη. Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος βασίζεται στη σχετική τάση ατμών τους και στη χημική συγγένεια τους ως προς τη στατική φάση. Η αναλογία κάθε συστατικού, που βρίσκεται στην κινητή φάση σε κάθε χρονική στιγμή, είναι μια συνάρτηση της τάσης ατμών αυτής της ουσίας. Τα μόρια των συστατικών που εμφανίζουν υψηλότερες τάσεις ατμών καταμερίζονται περισσότερο προς την κινητή φάση, σαρώνονται από τον ανιχνευτή γρηγορότερα και εκλούνται πρώτα από τη στήλη. Ενώσεις που παρουσιάζουν χαμηλότερες τάσεις ατμών και συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις με τη στατική φάση, απαιτούν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να φτάσουν στον ανιχνευτή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός [79,80]. Η εφαρμογή της αεριοχρωματογραφίας απαιτεί οι προσδιοριζόμενες ενώσεις να είναι πτητικές, ώστε να μπορούν να μεταφερθούν μέσω της κινητής φάσης στη στήλη. Η χρωματογραφική διαδικασία απλοποιείται από το γεγονός ότι υπάρχει μικρή σύζευξη μεταξύ των αεριοποιημένων μορίων των υπό ανάλυση ενώσεων και των μορίων του φέροντος αερίου. Παρ' όλα αυτά, η αεριοχρωματογραφία εφαρμόζεται και στην περίπτωση που οι ενώσεις δεν είναι πτητικές. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της παραγωγοποίησης, η οποία ορίζεται ως η παρασκευή ή ο σχηματισμός ενός παράγωγου με σκοπό την αύξηση της πτητικότητας, της ανίχνευσης και ευαισθησίας ενός αναλύτη και τη βελτίωση του διαχωρισμού

του με χρωματογραφία [81,82,83]. Επιπρόσθετα, επειδή ο διαχωρισμός εξαρτάται από την κατανομή της ένωσης μεταξύ δύο φάσεων, καταλυτικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία της στήλης. Εάν η θερμοκρασία της στήλης είναι χαμηλή, τα συστατικά του υπό ανάλυση μίγματος παραμένουν στη στατική φάση και σπάνια εισέρχονται στην κινητή φάση. Δεν διαχωρίζονται το ένα από το άλλο και στην ακραία περίπτωση δεν εκλούνται από τη στήλη. Εάν η θερμοκρασία της στήλης είναι πολύ υψηλή, τότε τα συστατικά βρίσκονται τον περισσότερο χρόνο στην κινητή φάση, σπάνια εισέρχονται στη στατική φάση, και εκλούνται ως ένα μη διαχωριζόμενο μείγμα [81].

7.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ

Τα κυριότερα τμήματα μιας αεριοχρωματογραφικής διάταξης είναι:

1. Φέρον αέριο 2. Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο 3. Σύστημα εισαγωγής του δείγματος 4. Θερμοστατούμενος κλίβανος 5. Στήλη 6. Ανιχνευτής 7. Σύστημα λήψεως και επεξεργασίας δεδομένων

7.2.1 ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

Πολλοί τύποι ανιχνευτών έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται στην αεριοχρωματογραφία. Οι ανιχνευτές δύνανται να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες βάσει της αρχής λειτουργίας:

1. Ανιχνευτές που αποκρίνονται στη συγκέντρωση της εκλουόμενης ένωσης μέσα στο φέρον αέριο (σε mol/mL)
2. Ανιχνευτές που αποκρίνονται στην ταχύτητα ροής μάζας της εκλουόμενης ένωσης (σε mol/s).

Τυπικό παράδειγμα ανιχνευτών πρώτης κατηγορίας είναι οι Ανιχνευτές Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) και της δεύτερης οι Ανιχνευτές Ιοντισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) και οι Ανιχνευτές Συλλήψεως Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD). Το πλεονέκτημα των ανιχνευτών ταχύτητας ροής μάζας είναι ότι πραγματοποιείται ακριβέστερη ποσοτική ανάλυση [84]. Κατά τη λήψη του σήματος από τον ανιχνευτή πραγματοποιείται ενίσχυση αυτού, στο βαθμό όπου ο θόρυβος δεν επηρεάζει το μετρούμενο όριο ανίχνευσης. Το χρωματογράφημα λαμβάνεται με τη βοήθεια ενός καταγραφέα, ο οποίος

πρέπει να είναι ταχείας απόκρισης και να διαθέτει ηλεκτρονικά υψηλού βαθμού σταθερότητας. Τα σύγχρονα αεριοχρωματογραφικά συστήματα διαθέτουν ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη χρήση του οποίου είναι δυνατή η μέτρηση των κορυφών και η ολοκλήρωση τους με μεγάλη ακρίβεια [85].

7.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

Η φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry, MS) αποτελεί μια από τις πλέον σύγχρονες τεχνικές και παρουσιάζει ευρύ πεδίο εφαρμογής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, τις δομές ανόργανων, οργανικών και βιολογικών μορίων, την ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων μειγμάτων και την αναλογία ισότοπων ατόμων σε δείγματα. Η φασματομετρία μαζών χαρακτηρίζεται από αυξημένη ευαισθησία και υψηλή εξειδίκευση και κατέχει λόγω αυτών των χαρακτηριστικών μια διακεκριμένη θέση ανάμεσα στις αναλυτικές τεχνικές. Η MS αναπτύχθηκε ραγδαία μεταξύ 1995-2005. Η πρόοδος αυτή οδήγησε στην κατασκευή ολοκληρωτικά νέων οργάνων. Αναπτύχθηκαν νέες πηγές ατμοσφαιρικής πίεσης, οι υπάρχοντες αναλυτές τελειοποιήθηκαν και νέα υβριδικά όργανα δημιουργήθηκαν με πρωτότυπους συνδυασμούς αναλυτών για την εκπλήρωση των σημερινών αναλυτικών απαιτήσεων [80].

7.3.1 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από τα ακόλουθα τμήματα:

1. το σύστημα εισαγωγής του δείγματος
2. την πηγή ιόντων
3. την πηγή μαζών και
4. τον ανιχνευτή

Εκτός από αυτά τα τμήματα, κάθε φασματόμετρο μαζών περιλαμβάνει συστήματα δημιουργίας υψηλού κενού, καθώς και συστήματα παρουσίασης των φασμάτων, όπως καταγραφείς και παλμογράφους. Για τα φασματόμετρα μαζών απαιτείται η λειτουργία ενός πολύπλοκου συστήματος κενού για να διατηρεί χαμηλή πίεση. Το υψηλό κενό εξασφαλίζει ότι τα παραγόμενα ιόντα φτάνουν στον ανιχνευτή χωρίς να αλληλεπιδρούν με άλλα μόρια γεγονός που

θα επέφερε είτε εκτροπή από την επιθυμητή τροχιά είτε περαιτέρω θραυσματοποίηση.

7.3.2 ΠΗΓΕΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ

Τα μόρια του υπό ανάλυση δείγματος πρέπει να ιονιστούν ώστε να είναι δυνατή η ανάλυση και η ανίχνευση τους με φασματομετρία μαζών. Έχει αναπτυχθεί ποικιλία τεχνικών ιοντισμού και η επιλογή της εκάστοτε τεχνικής εξαρτάται από το ποσό της ενέργειας που μεταφέρεται κατά τη διαδικασία του ιοντισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της υπό ανάλυση ένωσης. Οι πηγές ιοντισμού χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τις πηγές αέριας φάσης (gas-phase sources) όπου το δείγμα πρώτα εξαερώνεται και μετά ιοντίζεται και τις πηγές εκρόφησης (desorption sources) όπου το δείγμα σε στερεή ή υγρή κατάσταση, μετατρέπεται απ' ευθείας σε ιόντα στην αέρια φάση. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι πηγές πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και οι πηγές χημικού ιοντισμού (Chemical Ionization, CI). Οι πηγές αυτές συνήθως περιορίζονται σε θερμικώς σταθερές ενώσεις, με σημεία ζέσεως μικρότερα από περίπου 500°C. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι πηγές ιοντισμού πεδίου (Field Ionization, FI), εκρόφησης πεδίου (Field Desorption, FD), ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electro spray Ionization, ESI), ιοντισμού εκρόφησης με τη βοήθεια υλικού μήτρας (Matrix-Assisted Desorption/Ionization, MALDI), εκρόφησης πλάσματος (Plasma Desorption, PD), βομβαρδισμού με άτομα μεγάλης ταχύτητας (Fast Atom Bombardment, FAB) και ιοντισμού με θερμοψεκασμό. Πλεονέκτημα των πηγών εκρόφησης αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής τους σε μη πτητικά ή θερμικώς ασταθή δείγματα [78,80].

Η ευρύτερα εφαρμοζόμενη τεχνική ιοντισμού στην περίπτωση της GC/MS είναι ο ιοντισμός EI. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου ή ρηνίου και επιταχύνονται με μια τάση περίπου 70 eV, η οποία εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος και μιας ανόδου. Οι διαδρομές των ηλεκτρονίων και των εξαερωμένων μορίων σχηματίζουν ορθή γωνία και διασταυρώνονται στο κέντρο της πηγής, όπου γίνεται η πρόσκρουση και ο ιοντισμός. Η ενέργεια ιοντισμού για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις κυμαίνεται μεταξύ 5-15 eV, με αποτέλεσμα υπό τις συγκεκριμένες φασματομετρικές συνθήκες (70 eV) να πραγματοποιείται όχι μόνο η αποβολή

ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων αλλά και περαιτέρω θραυσματοποίηση του μοριακού ιόντος (M^{+}). Η επιπλέον αυτή θραυσματοποίηση παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη διευκρίνιση της δομής άγνωστων ενώσεων. Οι πηγές EI είναι εύχρηστες και παράγουν μεγάλα ρεύματα ιόντων, οπότε παρέχουν μεγάλη ευαισθησία. Η εκτεταμένη θραυσματοποίηση και επομένως ο μεγάλος αριθμός κορυφών συμβάλλει στην αναμφίβολη ταυτοποίηση μιας ουσίας αλλά συχνά, δεν επιτρέπει την ανίχνευση του μοριακού ιόντος. Ένα ακόμα πλεονέκτημα των πηγών EI είναι ότι υπάρχουν βιβλιοθήκες φασμάτων EI για πάνω από 100.000 ενώσεις.

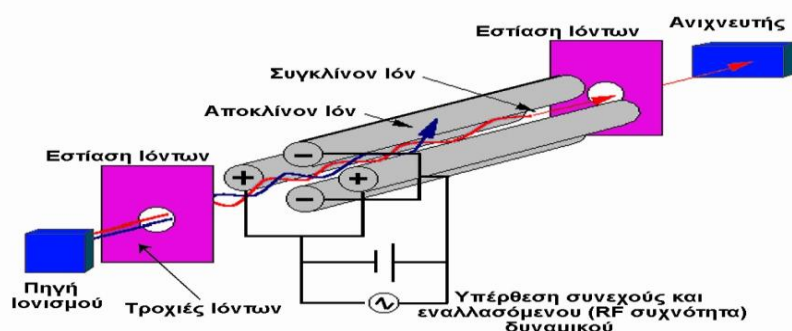
7.3.3 ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΜΑΖΩΝ

Η βασική λειτουργία του αναλυτή μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων, που παράγονται στην πηγή, ανάλογα με τις διαφορετικές τιμές των λόγων m/z . Ο διαχωρισμός είναι απαραίτητος, έτσι ώστε το μετρούμενο ρεύμα ιόντων στον ανιχνευτή, που ακολουθεί τον αναλυτή μαζών, να αντιστοιχεί σε ιόντα με συγκεκριμένο λόγο m/z . Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά ποιότητας των αναλυτών μάζας είναι η διαχωριστική ικανότητα ή διακριτική ισχύς ή διαχωριστικότητα (Resolution, R). Εκφράζει την ικανότητα ενός φασματομέτρου μαζών να διακρίνει ιόντα με ίδιες σχεδόν μάζες. Ορίζεται από τη σχέση : $R = (m/\Delta m)$ όπου, m και $m + \Delta m$ αντιστοιχούν σε δύο λόγους m/z με κορυφές ικανοποιητικά διαχωρισμένες. Ανάλογα με τη διαχωριστική τους ισχύ τα φασματομέτρα μαζών διακρίνονται σε φασματομέτρα χαμηλής και υψηλής διαχωριστικής ικανότητας η τιμή R είναι της τάξεως του $10^4 - 10^5$ και μπορούν να διαχωρίσουν τα ιόντα με βάση τις τιμές ακριβούς μάζας που μπορεί να διαφέρουν στο τρίτο ή και στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο [78,80].

Οι συνηθέστεροι τύποι αναλυτών μαζών είναι:

1. Αναλυτές απλής εστίασης με μαγνητική εκτροπή (Magnetic-Electric Sector)
2. Αναλυτές διπλής εστίασης (Double Focusing)
3. Αναλυτές χρόνου πτήσης (Time of Flight, TOF)
4. Τετραπολικοί αναλυτές μαζών (Quadro Pole)
5. Παγιδευτής ιόντων (Ion Trap)

Οι αναλυτές διακρίνονται σε συνεχείς αναλυτές μαζών και σε παλμικούς αναλυτές μαζών. Οι πρώτοι μεταφέρουν επιλεγμένο m/z προς τον ανιχνευτή και το φάσμα μαζών λαμβάνεται με σάρωση του αναλυτή οπότε ιόντα διαφορετικού m/z ανιχνεύονται σε κάθε χρονική στιγμή. Οι παλμικοί αναλυτές συλλέγουν ολόκληρο το φάσμα από το παλμό ιόντων. Από αυτούς, ο τετραπολικός αναλυτής αποτελεί σήμερα τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αναλυτή μαζών και ο διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων ανάλογα με το λόγο m/z βασίζεται στη σταθερότητα της τροχιάς τους. Θεωρείται ιδανικός στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται συστήματα συνδυασμού χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών, λόγω του μικρού χρόνου λήψης ενός φάσματος μαζών. Ο τετραπολικός αναλυτής αποτελείται από τέσσερις παράλληλες κυλινδρικές ράβδους, που δρουν ως ηλεκτρόδια και είναι τοποθετημένες συμμετρικά ως προς τη δέσμη των διερχόμενων ιόντων. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής μεταβλητής τάσης DC, ενώ το άλλο με τον αρνητικό πόλο της πηγής.



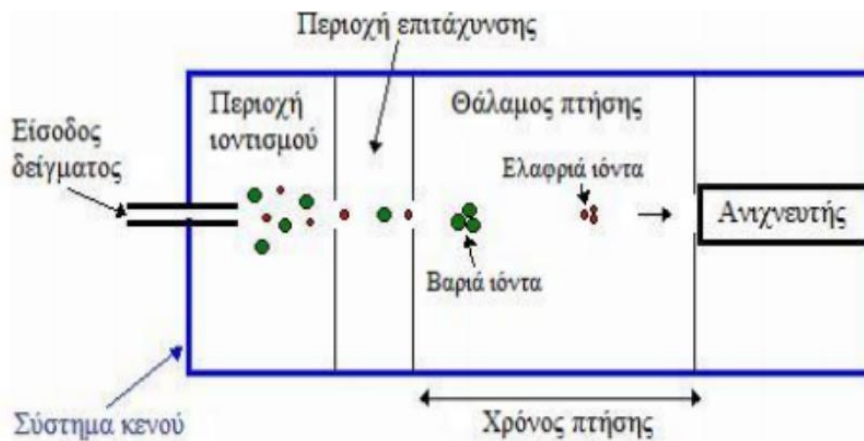
Εικόνα 16 : Γραμμικός τετράπολος αναλυτής μαζών

7.3.3.1 ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ (TOF)

Στο φασματόμετρο μαζών χρόνου πτήσης ιόντων (TOF-MS), παράγονται κατά περιοδικό τρόπο θετικά ιόντα με βομβαρδισμό του δείγματος με σύντομους παλμούς ηλεκτρονίων, δευτερογενών ιόντων ή φωτονίων από λέιζερ. Τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται προς ένα απαλλαγμένο από ηλεκτρομαγνητικά πεδία σωλήνα με ένα ηλεκτρικό παλμό 10^3 - 10^4 V. Ο διαχωρισμός των ιόντων πραγματοποιείται ανάλογα με την μάζα τους κατά την "πτήση" τους μέσα στον σωλήνα προς τον ανιχνευτή που βρίσκεται στο

τέλος του σωλήνα. Ο διαχωρισμός των ιόντων ανάλογα με την μάζα πραγματοποιείται κατά την “πτήση” των ιόντων προς τον ανιχνευτή που βρίσκεται στο τέλος του σωλήνα. Επειδή όλα τα ιόντα που εισέρχονται στον σωλήνα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, οι ταχύτητές τους κατά την διαδρομή τους στο σωλήνα είναι αντιστρόφως ανάλογες προς τη μάζα του, οπότε τα ελαφρύτερα σωματίδια φτάνουν στον ανιχνευτή γρηγορότερα από τα βαρύτερα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο σωλήνας τόσο μειώνεται η διαφορά μαζών δύο διαδοχικών κορυφών (Δm) και τόσο αυξάνεται η διαχωριστική ικανότητα (R).

Οι χρόνοι “πτήσης” ποικίλουν συνήθως από 1-30 μs . Τα όργανα “χρόνου πτήσης” προσφέρουν αρκετά πλεονέκτηματα σε σχέση με τα φασματομέτρα μαζών άλλων τύπων. Μεταξύ αυτών είναι η απλότητα, η σταθερότητα, η ευκολία προσέγγισης της πηγής ιόντων και το σχεδόν απεριόριστο εύρος μαζών. Ωστόσο, έχουν το μειονέκτημα της περιορισμένης διακριτικής ικανότητας και ευαισθησίας. Σήμερα, διάφοροι κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν όργανα “χρόνου πτήσης”, αλλά αυτά δεν χρησιμοποιούνται τόσο σε μετρήσεις ρουτίνας αλλά ερευνητικά είναι πολύ χρήσιμα για την ποιοτική ανίχνευση ενώσεων. Επιπλέον η εισαγωγή ανακλαστήρα (reflector) συμβάλει στον έλεγχο της αρχικής διανομής της κινητικής ενέργειας στα ιόντα επιτρέποντας την ταυτόχρονη ανίχνευση ιόντων με ίδια μάζα και διαφορετική κινητική ενέργεια. Το φασματομέτρο μαζών χρόνου πτήσης ιόντων (TOF-MS) γίνεται όλο και περισσότερο πιο ελκυστικό και είναι μια εναλλακτική τεχνική για πλήρη σάρωση φάσματος. Αυτή η τεχνική, που είναι εξαιρετικά δαπανηρή και χρειάζεται πολύ εξειδικευμένους χειριστές, χρησιμοποιείται για μη στοχευμένη ποιοτική ανάλυση ενώσεων σε δείγματα.



Σχήμα 9 : Διάταξη ανιχνευτή τύπου "χρόνου πτήσης"

7.3.4 ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΜΑΖΩΝ

Ο ανιχνευτής ιόντων παράγει στην έξοδο του ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού ιόντων και του φορτίου τους, που δέχεται στην είσοδο του στη χρονική μονάδα. Οι συνηθέστεροι ανιχνευτές ιόντων είναι το φαρανταϊκό κύπελλο, ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής και η φωτογραφική πλάκα. Ο ανιχνευτής φασματόμετρου μαζών λειτουργεί με δύο κύριες μορφές η επιλογή της οποίας, καθορίζεται από τη φύση και τον αντικειμενικό σκοπό της ανάλυσης. Αυτοί είναι η ολική σάρωση (Full Scan) και η σάρωση επιλεγμένων ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM). Συγκεκριμένα, ολική σάρωση γίνεται όταν ο ανιχνευτής σαρώνει πάνω από μια περιοχή τιμών μάζας m/z . Η ευαισθησία της ανίχνευσης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη σάρωση επιλεγμένων ιόντων, επιτρέποντας στον ανιχνευτή να παρακολουθεί μόνο ένα, δύο ή και περισσότερα ιόντα. Η σάρωση επιλεγμένων ιόντων είναι κατάλληλη όταν το φάσμα μαζών και τα χαρακτηριστικά ανίχνευσης της υπό προσδιορισμό ουσίας είναι γνωστά [86,87].

7.3.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

Οι κύριες τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία μαζών είναι: α) η τεχνική πλήρους σάρωσης (Full Scan), β) η τεχνική της επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Single Ion Monitoring-SIM), και γ) η φασματομετρία μαζών σε σειρά (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS).

α) Τεχνική Πλήρους Σάρωσης

Στην τεχνική πλήρους σάρωσης (Full Scan) λαμβάνεται το ολικό φάσμα μεταξύ δύο τιμών m/z για καθορισμένο χρόνο. Η πλήρης σάρωση βοηθάει στον προσδιορισμό της δομής/ταυτότητας μιας άγνωστης ένωσης με προσδιορισμό του μοριακού της βάρους ή σύγκριση με πρότυπα φάσματα. Αυξάνοντας το χρόνο σάρωσης, αυξάνεται η ευαισθησία της μέτρησης, καθώς αυξάνεται ο συνολικός αριθμός των ιόντων τα οποία φθάνουν στον ανιχνευτή. Η αύξηση της ευαισθησίας επιτυγχάνεται με μείωση του εύρους σάρωσης ή με αύξηση του χρόνου σάρωσης. Στην πρώτη περίπτωση όμως, είναι δυνατόν να χαθούν πληροφορίες.

β) Τεχνική Επιλεκτικής Παρακολούθησης Ιόντων

Εάν η ανάλυση αποσκοπεί στη μέτρηση ενώσεων με γνωστά φάσματα χρησιμοποιείται η τεχνική της επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων. Για ένα συγκεκριμένο συστατικό επιλέγονται κάποια χαρακτηριστικά ιόντα του φάσματός του και ο αναλυτής μεταβαίνει τάχιστα από τη μια μάζα στην άλλη, μετρώντας μόνον αυτές. Η τεχνική αυτή προσφέρει μεγάλη ευαισθησία, αλλά υπάρχει ο κίνδυνος για ψευδώς θετικά αποτελέσματα, καθώς οποιαδήποτε ένωση δίνει το συγκεκριμένο ιόν μπορεί να συμπροσδιοριστεί.

γ) Τεχνική Φασματομετρίας Μαζών σε σειρά

Η φασματομετρία μαζών σε σειρά (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS) περιλαμβάνει δύο ή περισσότερα επίπεδα φασματομετρικής ανάλυσης. Σε τριπλά τετράπολα ή υβρίδια (πχ. Q-TOF, IT-TOF, IT-Orbitrap), τα επιμέρους τμήματα μπορούν να επιλέξουν ένα ιόν να περάσει ή να μεταφέρουν όλα τα ιόντα. Μεταξύ των επιπέδων MS τα ιόντα μπορούν να υποβληθούν σε διάφορες διαδικασίες, όπως σύγκρουση με αδρανή ή δραστικά αέρια, ηλεκτρόνια ή άλλα ιόντα, επιτάχυνση, επιβράδυνση, σταθεροποίηση κτλ. Η επιλογή ανάμεσα στους διάφορους αναλυτές MS σάρωσης ή μη σάρωσης και ανάμεσα στις διάφορες διαδικασίες στις οποίες υποβάλλονται τα ιόντα μεταξύ των αναλυτών, παρέχει τη δυνατότητα πραγματοποίησης πολυάριθμων πειραμάτων MS/MS, τα οποία μπορούν να προσφέρουν πολύτιμη πληροφορία για τη δομή της αναλυόμενης ένωσης και να αυξήσουν την ευαισθησία και την ειδικότητα της μέτρησης.

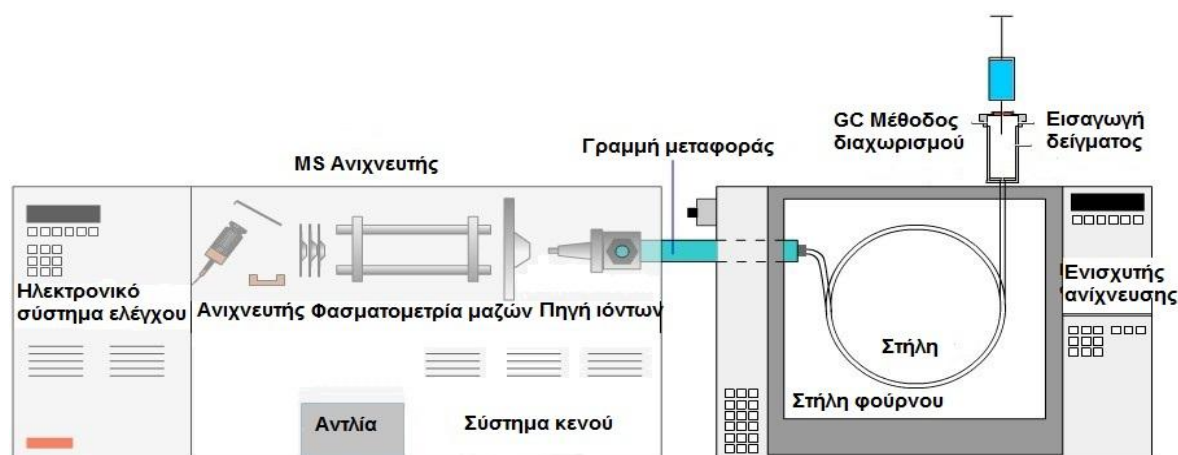
7.3.6 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ (DATA LIBRARIES)

Οι βιβλιοθήκες φασμάτων χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τις εμπορικές, τις τοπικές που δημιουργεί ο κάθε αναλυτής στο όργανο και τις κοινόχρηστες που είναι διαθέσιμες στο διαδίκτυο. Οι τοπικές βιβλιοθήκες φασμάτων δημιουργούνται με την ανάλυση πρότυπων ουσιών στο όργανο. Μέσα στη λειτουργία του οργάνου και του λογισμικού δίνεται η δυνατότητα της δημιουργίας νέας βάσης δεδομένων ή της προσθήκης δεδομένων στη βάση. Οι εμπορικές βιβλιοθήκες φασμάτων έχουν δημιουργηθεί από εταιρίες/οργανισμούς ως βάσεις δεδομένων των αναλύσεων χιλιάδων ενώσεων με ιονισμό ηλεκτρονίων. Αποθηκεύονται φάσματα που έχουν ληφθεί από πιστοποιημένα εργαστήρια και είναι γενικές βιβλιοθήκες (NIST, Willey) ή ειδικές, με εφαρμογή σε ορισμένα πεδία (Mauger Toxicology, Fiehn Metabolomics). Οι ανοιχτές βάσεις δεδομένων που φιλοξενούνται στο διαδίκτυο, ουσιαστικά δεν ελέγχονται και μπορεί οποιοσδήποτε εγγεγραμμένος ερευνητής να συνεισφέρει και να εισάγει δεδομένα. Επειδή πρόκειται συνήθως για δεδομένα ατμοσφαιρικού ιονισμού, η σύγκριση με αυτά δεν προσφέρει μεγάλη βεβαιότητα για την ταυτοποίηση ενώσεων. Η μέτρηση στη φασματομετρία μαζών είναι πολυδύναμη διαδικασία, η οποία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Μικρές διαφορές στις συνθήκες ανάλυσης μπορεί να διαφοροποιήσουν τα αποτελέσματα σε μεγάλο βαθμό. Έτσι μπορεί να λαμβάνονται φάσματα διαφορετικής μορφής για την ίδια ένωση, ακόμα κι όταν αυτή αναλύεται με την ίδια τεχνική.

Οι βιβλιοθήκες λειτουργούν με αλγόριθμο ο οποίος συγκρίνει τα φάσματα. Ανάλογα με την ακριβή μάζα του μοριακού ιόντος, τη μάζα των κορυφών και τη σχετική ένταση αυτών προτείνονται (ανάλογα με τη ρύθμιση του προγράμματος) οι πιθανότεροι μοριακοί τύποι και πιθανές ενώσεις. Η αναζήτηση σε σύγχρονες ανοιχτές βάσεις δεδομένων (ChemSpider, HMDB, MassBank, LipidMaps, METLIN) δίνει μεγάλο αριθμών πιθανών ενώσεων (hits) από όπου ακολουθεί φιλτράρισμα με κριτήρια (π.χ. χρόνος συγκράτησης στη χρωματογραφία, φύση του μορίου κ.ά.) καθώς και επιπλέον αναλύσεις.

7.4 ΔΙΑΣΥΝΔΕΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

Συχνά η αεριοχρωματογραφία συνδυάζεται με εκλεκτικές φασματοσκοπικές τεχνικές παρέχοντας τις συζευγμένες τεχνικές, οι οποίες αποτελούν σημαντικά αναλυτικά εργαλεία. Ο συνδυασμός GC/MS εμφανίζεται για πρώτη φορά το 1957. Από τότε εξελίσσεται σε μια από τις πιο ευαίσθητες και ειδικές αναλυτικές τεχνικές για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση συστατικών πολύπλοκων δειγμάτων. Το φασματόμετρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα [78]. Η μεταφορά των εκλουσμάτων πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα υπό προσδιορισμό συστατικά να μη συμπυκνώνονται στη μεσεπιφάνεια ούτε να διασπώνται πριν την εισαγωγή τους στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου μάζας [88]. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται ο συνδυασμός του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.



Εικόνα 17 : Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

8.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των ΒΤΕΧ (ΒΤΕΧ: βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια) που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, βασίστηκε στην αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών μέσω ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων.

Η μέθοδος χωρίζεται σε δυο κύρια μέρη α) στην δειγματοληψία και β) στην ανάλυση στο εργαστήριο. Κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας οι πτητικές οργανικές ενώσεις ΒΤΕΧ από την αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου προσροφήθηκαν σε σωλήνα ενεργού άνθρακα (charcoal tube), ενώ ένα μέρος του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου συμπυκνώθηκε σε υγρό. Με περαιτέρω προκατεργασία έγινε προσδιορισμός στο υγρό του ατμού (εκνέφωμα) των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και με περαιτέρω προκατεργασία του σωλήνα του ενεργού άνθρακα έγινε προσδιορισμός των πτητικών οργανικών ενώσεων ΒΤΕΧ. Ακόμα πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός πλήθους ενώσεων τόσο του εκνεφώματος όσο και της αέριας φάσης.

8.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Για την δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω εξοπλισμός:

1. Αντλία δειγματοληψίας αέρα ρυθμιζόμενης ροής
2. Ροοστάτης (dimmer) για την ρύθμιση και έλεγχο της ροής του αέρα
3. Γυάλινοι σωληνίσκοι ενεργού άνθρακα (charcoal tubes) για την ενεργητική δειγματοληψία των πτητικών οργανικών ενώσεων ΒΤΕΧ
4. Ποτήρι ζέσης των 250 mL
5. Σωληνάκια από Teflon (πολυτετραφθοροαιθυλενίου, *PTFE*, το τεφλόν είναι χημικά αδρανές, αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ολισθηρό και άκαυστο)
6. Πλαστικά ακροφύσια πιπετών (pipette tips)

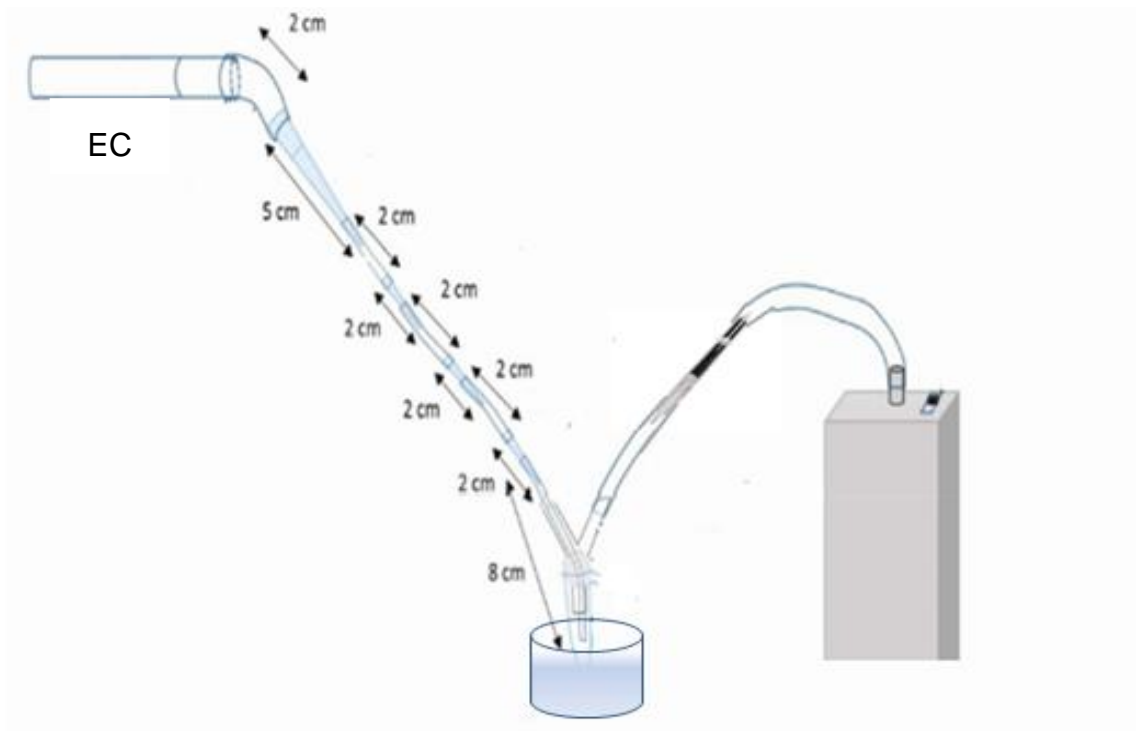
7. Ψαλίδι
8. Μετροταινία
9. Πλαστικό σχήματος Ύψιλον (Y-connector)
10. Δοχεία αποθήκευσης υγρού (sample storage)
11. Ηλεκτρονικό τσιγάρο εμπορίου (με μπαταρία, δοχείο αναπλήρωσης υγρού, αντίσταση και επιστόμιο)

8.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ΒΤΕΧ από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου πραγματοποιήθηκε ενεργητική δειγματοληψία σε προσροφητικούς γυάλινους σωληνίσκους ενεργού άνθρακα μέσω μιας διάταξης. Μέσω της ίδιας διάταξης ένα μέρος του ατμού του ηλεκτρονικού τσιγάρου μετατράπηκε σε υγρό. Η διάταξη συλλογής υγρού από συμπυκνωμένο ατμό ηλεκτρονικού τσιγάρου αποτελείται από κομμένα πλαστικά ακροφύσια πιπτετών που συνδέονται εναλλάξ με μικρά κομμάτια σωληνώσεων από Teflon. Το σύστημα αυτό συνδέεται με μία αντλία αέρα και με το επιστόμιο του ηλεκτρονικού τσιγάρου, έτσι ο ατμός του ηλεκτρονικού τσιγάρου που παράγεται ρέει μέσω του συστήματος και ένα μέρος του υγροποιείται και συλλέγεται στο δοχείο αποθήκευσης υγρού ενώ ταυτόχρονα ο ατμός προσροφάται στον σωλήνα ενεργού άνθρακα.

Ειδικότερα, το επιστόμιο του ηλεκτρονικού τσιγάρου συνδέεται με πλαστικό ακροφύσιο πιπέτας (pipette tip) μήκους 5 cm, ακολουθεί σωλήνας από Teflon 2,5 cm, ύστερα πάλι pipette tip 2,5 cm και μετά πάλι Teflon σωλήνας 2,5 cm και γίνεται εναλλάξ σύνδεση pipette tip και σωληνών από Teflon (συνολικά τρία pipette tips των 2,5 cm και ένα των 5 cm, και τρία σωληνάκια από Teflon των 2,5 cm και ένα των 8 cm). Το τελευταίο κομμάτι Teflon έχει μήκος 8 cm και περνάει μέσα από το πάνω ακροφύσιο του πλαστικού σχήματος Ύψιλον (Y-connector, το Y-connector έχει 3 ακροφύσια δύο πάνω και ένα κάτω) και εξέρχεται διαμέσου αυτού και καταλήγει στο κάτω ακροφύσιο του Y-connector όπου υπάρχει ένα πλαστικό δοχείο αποθήκευσης υγρού (sample storage). Το άλλο ακροφύσιο του Y-connector το πάνω συνδέεται με πλαστικό λάστιχο που καταλήγει και συνδέεται με την αντλία αέρα που είναι ρυθμισμένη με ροόμετρο στο 1L/min. Η αντλία δειγματοληπτεί αέρα (στην περίπτωσή μας

τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου) όγκου 1L κάθε λεπτό. Μεταξύ του πλαστικού σωλήνα και της αντλίας παρεμβάλλεται γυάλινος σωλήνας ενεργού άνθρακα. Το Y-connector και το δοχείο αποθήκευσης υγρού είναι βυθισμένα σε ποτήρι ζέσης 250mL που περιέχει νερό βρύσης. Όλη η διάταξη είναι στεγανή και παρουσιάζεται στο σχήμα 10.



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση δειγματοληψίας



Εικόνα 18 : Αντλία δειγματοληψίας αέρα και γυάλινος σωληνίσκος ενεργού άνθρακα



Εικόνα 19: Σωληνάκια Teflon



Εικόνα 20: Δοχεία αποθήκευσης υγρού (sample storage)



Εικόνα 21: Πλαστικό ακροφύσιο πιπέτας (pipette tip)



Εικόνα 22: Πλαστικό σχήματος Y (Y-connector)

Ανοίγοντας την αντλία από το κουμπί on/off αρχίζει η ροή του αέρα μέσω της παραπάνω διάταξης. Πατώντας το κουμπί του ηλεκτρονικού τσιγάρου για 4 sec κάθε 15 sec (αυτό γίνεται 40 φορές) ένας αισθητήρας ανιχνεύει τη ροή αέρα και ενεργοποιεί έναν μικροεπεξεργαστή. Με τη σειρά του αυτός ενεργοποιεί έναν ηλεκτροθερμαινόμενο ψεκαστήρα που εισάγει μικροσταγονίδια διαλύματος νικοτίνης στη ροή του αέρα, ο ατμός του ηλεκτρονικού τσιγάρου διέρχεται μέσα από την παραπάνω διάταξη και ένα μέρος του υγροποιείται και καταλήγει στο δοχείο αποθήκευσης ενώ ένα άλλο μέρος του ατμού προσροφάται στον σωλήνα του ενεργού άνθρακα.

8.4 ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η εισπνοή του ατμού από το ηλεκτρονικό τσιγάρο δεν έχει τυποποιηθεί επίσημα (αριθμός εισπνοών, διάρκεια εισπνοής, χρονικά διαστήματα παύσης εισπνοής, όγκος εισπνοής και όγκος εκπνοής ατμού). Σ' αυτή την εργασία επιλέχθηκε για κάθε δείγμα υγρού αναπλήρωσης 40 εισπνοές, διάρκεια εισπνοής 4 sec κάθε 15 sec (διάστημα μεταξύ εισπνοών). Ο χρόνος δειγματοληψίας για κάθε υγρό αναπλήρωσης ήταν 12 λεπτά και 8 δευτερόλεπτα. Αυτός ο τρόπος δειγματοληψίας έγινε για 25 διαφορετικά υγρά

αναπλήρωσης που είναι εμπορικά διαθέσιμα ενώ η επιλογή των υγρών έγινε τυχαία.

8.5 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

8.5.1 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΑΤΜΟΥ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ ΣΕ ΥΓΡΟ

Οι επαναλήψεις από κομμένα tips - σωληνάκια Teflon δημιουργούν ένα φαινόμενο "χοάνης", καθώς υπάρχει στένωση όταν ο ατμός/αεροζόλ του ηλεκτρονικού τσιγάρου περνάει διαμέσου των tips (γιατί στα tips το ένα άκρο τους είναι φαρδύ και το άλλο άκρο τους είναι πολύ στενό). Αυτή η στένωση αυξάνει την ταχύτητα και μειώνει την πίεση σε κάθε ένα από τα 4 tips που διέρχεται το εκνέφωμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου, δημιουργείται δηλαδή υποπίεση (φαινόμενο Venturi). Αυτό σε συνδυασμό με τις αλληπάλληλες συνδέσεις πλαστικών tip - σωληνάκια Teflon συμβάλλουν στην συγχώνευση του ατμού σε σταγονίδια (συμπύκνωση). Επομένως αυτή η διάταξη επιτρέπει την συλλογή υγρού δείγματος απευθείας από τον ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

8.5.2 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η συναρμολόγηση της διάταξης γίνεται κάθε φορά χειροκίνητα ενώ κάθε φορά (για διαφορετικό υγρό αναπλήρωσης που συλλέγεται ο ατμός του) χρησιμοποιούνται καινούργια πλαστικά ακροφύσια πιπτετών (pipette tips) και σωληνάκια Teflon, ενώ για κάθε τρία υγρά αναπλήρωσης αλλάζει και η αντίσταση του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Ακόμα, κάθε φορά το δοχείο του ηλεκτρονικού τσιγάρου που εισάγεται το υγρό αναπλήρωσης καθαρίζεται επιμελώς.

Σε μερικά υγρά αναπλήρωσης λόγω του ιξώδους τους μερικά σταγονίδια παρέμεναν στις σωληνώσεις οπότε σε αυτή την περίπτωση η διάταξη των σωληνώσεων κρατήθηκε σε κάθετη θέση και τινάχτηκε έντονα για να επιτραπεί στις τελευταίες αυτές σταγόνες να φτάσουν στο δοχείο αποθήκευσης του υδροποιημένου ατμού.

Αυτό το σύστημα συλλογής μπορεί να προσαρμοστεί σε οποιοδήποτε τύπο ηλεκτρονικού τσιγάρου. Η δειγματοληψία με αυτήν την διάταξη έγινε εκτός εργαστηρίου σε πολύ καλά αεριζόμενη αίθουσα και εντός απαγωγού για να αποφευχθεί επιμόλυνση από τον αέρα του εργαστηρίου.

Το χρώμα του υγρού αναπλήρωσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου ήταν διαφορετικό από το χρώμα του συμπυκνωμένου ατμού που συλλέχθηκε με την παραπάνω διάταξη, όπως φαίνεται και στην εικόνα 23.



Εικόνα 23: Αριστερά το υγρό αναπλήρωσης και δεξιά ο συμπυκνωμένος ατμός από το ηλεκτρονικό τσιγάρο

8.6 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Μετά από κάθε δειγματοληψία ο σωληνίσκος ενεργού άνθρακα αποθηκεύεται στην κατάψυξη τυλιγμένος με αλουμινόχαρτο για περαιτέρω προκατεργασία, ενώ το πλαστικό δοχείο που περιέχει τον υδροποιημένο ατμό μεταφέρεται άμεσα στο εργαστήριο για περαιτέρω ανάλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στο εκνέφωμα, των ΒΤΕΧ στην αέρια φάση καθώς και του ποιοτικού προσδιορισμού πλήθους ενώσεων στο εκνέφωμα και την αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου.

9.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΠΑΥ)

9.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Η μέθοδος χωρίζεται στη: α) δειγματοληψία και β) ανάλυση στο εργαστήριο. Η δειγματοληψία αναφέρθηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο 8. Καθώς έχει συμπυκνωθεί ο ατμός από το ηλεκτρονικό τσιγάρο και έχει συλλεχθεί το υγρό στο πλαστικό δοχείο αποθήκευσης (sample storage), καθαρίζεται μέσω στήλης χρωματογραφίας και στη συνέχεια συμπυκνώνεται. Το τελικό δείγμα εγχέεται στο GC/MS, οπότε οι ΠΑΥς ανιχνεύονται μέσω φασματομέτρου μάζας και ο ιοντισμός των ενώσεων αυτών γίνεται με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI). Οι αναλύτες ταυτοποιούνται μέσω των χρόνων ανάλυσης και των κυρίων ιόντων τους και μετρώνται μέσω των εμβαδών τους. Στον πίνακα 5 παρατίθενται οι μελετούμενες ενώσεις κατά την σειρά έκλουσής τους, οι συντομογραφίες τους, καθώς και τα κύρια ιόντα τους.

Πίνακας 5: Οι μελετούμενοι ΠΑΥς

A/A	ΠΑΥς	Συντ.	Κύρια Ιόντα
1	Ναφθαλένιο	Nap	128, 127, 129
2	Ακεναφθυλένιο	Acf	152, 151, 153
3	Ακεναφθένιο	Ace	153, 154, 152
4	Φλουορένιο	Flu	166, 165, 167
5	Φαινανθρένιο	Phe	178, 179, 89
6	Ανθρακένιο	Anth	178, 179, 89
7	Φλουορανθένιο	Fla	202, 101, 203
8	Πυρένιο	Pyr	202, 101, 203
9	Χρυσένιο	Chry	228, 114, 229
10	Βενζο[α]ανθρακένιο	B[a]An	228, 114, 229
11	Βενζο[β]φλουορανθένιο	B[b]Fl	252, 250, 126
12	Βενζο[κ]φλουορανθένιο	B[k]Fl	252, 250, 126
13	Βενζο[α]πυρένιο	B[a]Py	252, 250, 126
14	Ινδενο[1,2,3 cd]πυρένιο	I[1,2,3-cd]Py	276, 138, 277
15	Διβενζο[α,η]ανθρακένιο	dB[a,h]An	278, 139
16	Βενζο[ghi]περυλένιο	B[ghi]Pe	276, 138, 277

9.1.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και εξοπλισμός:

Για την κατεργασία και ανάλυση των δειγμάτων:

- Ποτήρια ζέσεως των 100mL Glass A.
- Εργαστηριακός Ζυγός (κλειστός) τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (Galaxy, Ohaus).

- Αναλυτικός εξατμιστήρας με έξι ακροφύσια και ρυθμιστή της ροής αζώτου (Supelco).
- Στήλες καθαρισμού μήκους 20 cm, εσωτερικής διαμέτρου 7mm και υποδοχέα χωρητικότητας 50 mL Supelco.
- Υάλινα φιαλίδια με septa και βιδωτό πώμα των 1,8mL (Agilent) κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.
- Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL (Supelco).
- Υάλινες σύριγγες των 10, 100 και 500 μ L (Hamilton).
- Πυριαντήριο για την ενεργοποίηση του υλικού πλήρωσης (silica gel) των χρωματογραφικών στηλών (Mettler, Germany).
- Αεροχρωματογραφικό σύστημα 6890N GC (Agilent) με τριχοειδή στήλη HP-5MS, 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματόμετρο μάζας GC/MSD σειράς 5975B με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Ionization, EI) για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ. Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων (Agilent 7683B).
- Ψαλίδι, Σπάτουλα, Λαβίδα.

9.1.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για τη παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες ουσίες:

- Πρότυπο μίγμα 16 πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων συγκέντρωσης 2000 μ g/mL (Supelco).
- Πρότυπο περυλένιο-d12 25mg (Supelco).
- Πρότυπο φαινανθρένιο-d10 100mg (Supelco).

Διαλύτες:

- Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,5\%$ (G.T. Baker).
- Διχλωρομεθάνιο, καθαρότητας GC $\geq 99,8\%$ (Carlo Erba Reagents).
- Εξάνιο, καθαρότητας GC $\geq 99\%$ (Macron Fine Chemicals).

- Μεθανόλη, καθαρότητας GC $\geq 99,9\%$ (Lab Scan).

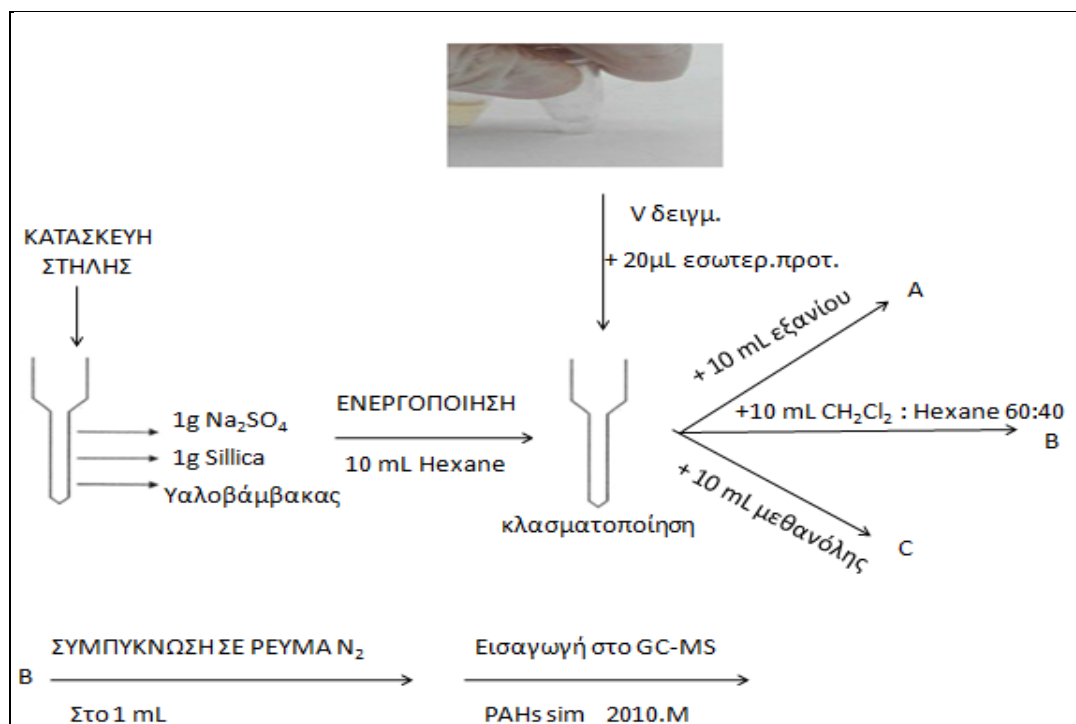
Προσροφητικά – Πληρωτικά υλικά:

- Οξειδίο του πυριτίου (SiO_2) (silica gel 60) (Sigma Aldrich).
- Άνυδρο θειικό νάτριο, καθαρότητας $> 99,5\%$ (Panreac).
- Υαλοβάμβακας (Supelco).

9.1.4 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Μετά την συλλογή, ο υγροποιημένος ατμός μεταφέρεται με σύριγγα (ταυτόχρονα καταγράφεται ο όγκος του) κατευθείαν πάνω στην ενεργοποιημένη χρωματογραφική στήλη για καθαρισμό, η οποία είναι πακεταρισμένη με 1g ενεργοποιημένου οξειδίου του πυριτίου, με 1g θειικού νατρίου και με υαλοβάμβακα. Πριν τη χρήση, το οξειδίο του πυριτίου ξηραίνεται σε φούρνο στους $180\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 ώρες. Ταυτόχρονα πάνω στην στήλη μας εισάγονται 20μL μίγματος εσωτερικού προτύπου (φαινανθρένιο-d10 και περυλένιο-d12).

Αρχικά, ενεργοποιείται η στήλη με τη προσθήκη 10 mL εξανίου. Το έκλουσμα αυτό απορρίπτεται. Όταν η επιφάνεια του εξανίου προσεγγίζει την επιφάνεια του θειικού νατρίου τότε εισάγεται στη στήλη το δείγμα και τα εσωτερικά πρότυπα. Η σειρά έκλουσης έχει ως εξής: αρχικά διέρχονται από τη στήλη 10 mL εξανίου και το έκλουσμα φυλάσσεται για ανάλυση άλλων υπό προσδιορισμό οργανικών ρύπων (κλάσμα A, μη πολικό). Κατόπιν διαβιβάζονται 10 mL μίγματος διχλωρομεθανίου-εξανίου 60:40 και το έκλουσμα αυτό (κλάσμα B) συμπυκνώνεται με ρεύμα αζώτου στο 1mL. Έτσι, το δείγμα είναι έτοιμο για αεριοχρωματογραφικό προσδιορισμό. Τέλος, από την στήλη διέρχονται 10mL μεθανόλης και το έκλουσμα φυλάσσεται για τον προσδιορισμό άλλων οργανικών ενώσεων (κλάσμα C, πολικό). Όλη αυτή η προκατεργασία του δείγματος απεικονίζεται στο σχήμα 11.



Σχήμα 11: Πορεία προκατεργασίας ΠΑΥ

9.1.4.1 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το αεριοχρωματογραφικό σύστημα 6890N της Agilent. Η χρωματογραφική στήλη είναι HP-5MS [(5%-Phenyl)-methyl polysiloxane], μη πολική, ενώ ο προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων έγινε με φασματόμετρο μάζας 5975 B της ίδιας εταιρείας.

Πίνακας 6: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ

Χρωματογραφική στήλη:	HP-5MS
Θερμοκρασία εισαγωγέα:	280 °C
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:	Αρχική θερμοκρασία: 65°C για 1,00 min , Ramp 15 °C/min
	Τελική θερμοκρασία: 320°C για 3,00 min
Φέρον αέριο:	Ήλιο, με ροή 1,5 mL/min
Όγκος δείγματος που ενίεται:	1,0μl
Ανιχνευτής:	Φασματόμετρο Μάζας
Πηγή ιοντισμού:	EI (Electron Ionization)
Θερμοκρασία πηγής ιοντισμού MS:	230 °C

Συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ χρησιμοποιείται αεριοχρωματογραφικό σύστημα συζευγμένο με φασματομέτρο μάζας, όπου ο ιοντισμός των διαχωριζόμενων ενώσεων γίνεται με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (EI, Electron Ionization). Στον παραπάνω πίνακα (πίνακας 6) παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοχρωματογραφικού συστήματος καθώς και του φασματομέτρου μάζας για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ.

9.1.5 ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

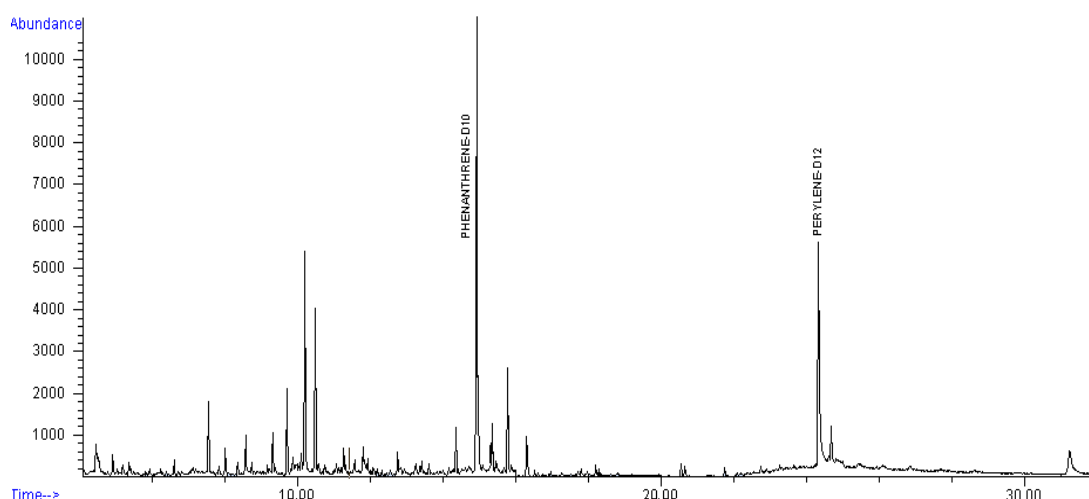
9.1.5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι οι μετρήσεις μιας φυσικής ή χημικής ποσότητας υπόκεινται σε σφάλματα, τα οποία προσδίδουν στο αποτέλεσμα μια αβεβαιότητα. Αυτή η αβεβαιότητα μπορεί να εκτιμηθεί, να ελαχιστοποιηθεί, αλλά ποτέ δεν μπορεί να αρθεί. Συνεπώς για τη διασφάλιση της ποιότητας και την αξιολόγηση της ακολουθούμενης αναλυτικής μεθόδου, απαιτείται η διεξαγωγή σχετικών πειραμάτων. Η διασφάλιση της ποιότητας των χημικών μετρήσεων αφορά τη διασφάλιση ποιότητας όλων των σταδίων της πορείας προσδιορισμού. Τα χαρακτηριστικά, μερικά εκ των οποίων θα εξεταστούν στην συνέχεια, που διασφαλίζουν την ποιότητα των χημικών μετρήσεων είναι τα εξής:

- ◆ η ειδικότητα
- ◆ η γραμμικότητα
- ◆ οι ανακτήσεις των ενώσεων
- ◆ η ακρίβεια
- ◆ η πιστότητα (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα)
- ◆ το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των ΠΑΥ με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο

9.1.5.2 ΕΙΔΙΚΟΤΗΤΑ

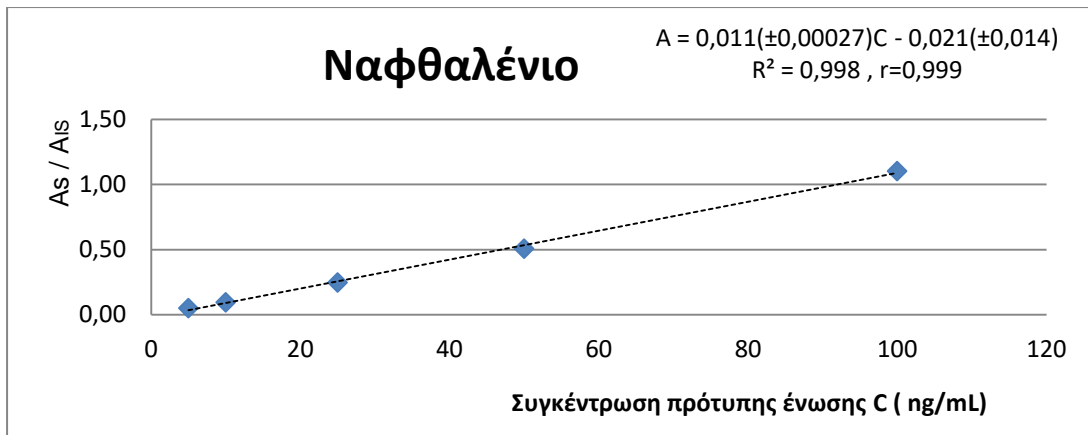
Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές για πιθανές παρεμποδίσεις κατά τον προσδιορισμό των 15 ΠΑΥ. Ακόμη, το χρωματογράφημα του λευκού δείγματος (blank sample), έδειξε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στους αναλύτες. Στο παρακάτω σχήμα 12 παρουσιάζεται χρωματογράφημα λευκού δείγματος. Έτσι, κρίνεται ικανοποιητική η ειδικότητα της μεθόδου.



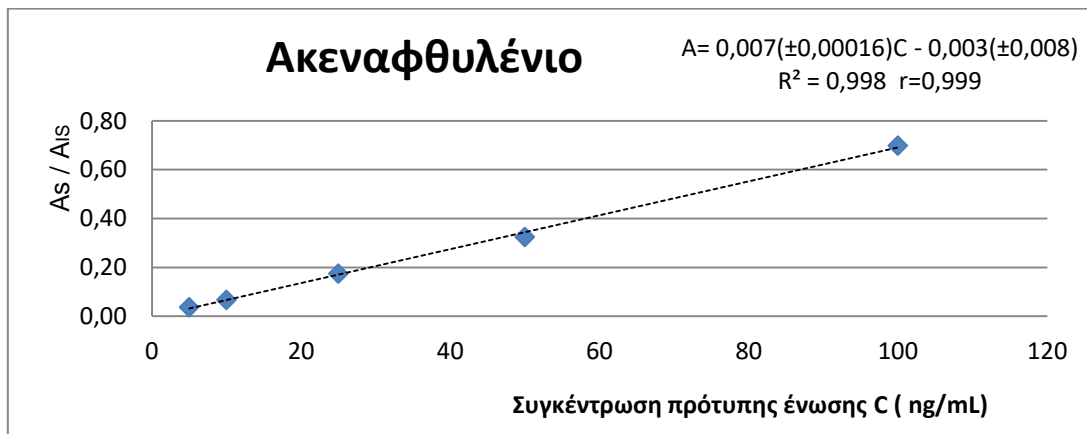
Σχήμα 12: Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος (blank sample), με εσωτερικά πρότυπα (100ng/mL) σε διχλωρομεθάνιο

9.1.5.3 ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ

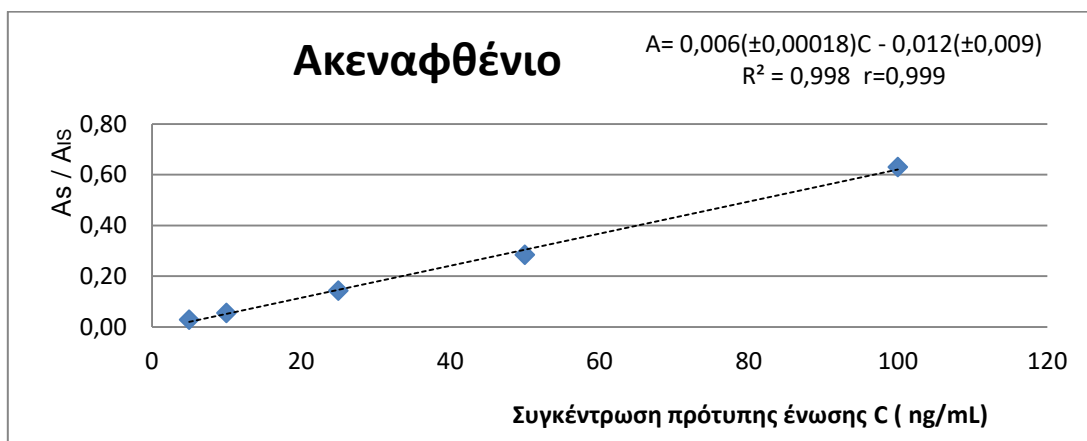
Η αναλυτική μέθοδος πρέπει να παρουσιάζει γραμμικότητα μεταξύ του λόγου του αναλυτικού σήματος του αναλύτη με αυτόν του εσωτερικού προτύπου και της συγκέντρωσης των αναλυτών σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων στο οποίο εφαρμόζεται. Ο προσδιορισμός των εξισώσεων βαθμονόμησης σε πρότυπα διαλύματα των δεκαπέντε ΠΑΥ πραγματοποιήθηκε με απευθείας ένεση στο χρωματογράφο συγκεντρώσεων 5, 10, 25, 50, 100 ng/mL. Για κάθε πρότυπο διάλυμα του μίγματος των ενώσεων ελήφθησαν τρία (3) χρωματογραφήματα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης ΠΑΥ κατασκευάστηκαν με τη χρήση εσωτερικού προτύπου. Στα παρακάτω σχήματα (από σχήμα 13 ως 26) δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των 5 συγκεντρώσεων 5, 10, 25, 50, και 100 ng/mL των πρότυπων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων ως προς την αναλογία του εμβαδού της πρότυπης ένωσης με το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου.



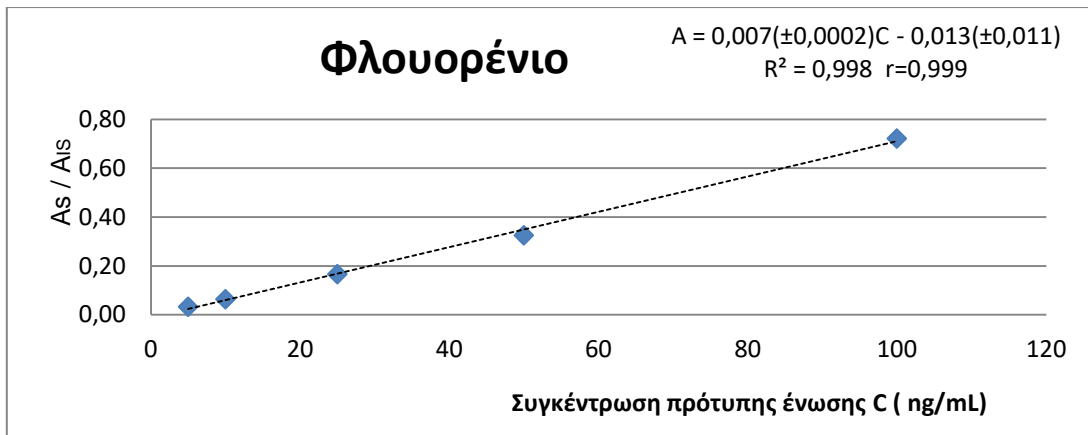
Σχήμα 13 : Καμπύλη βαθμονόμησης του ναφθαλενίου



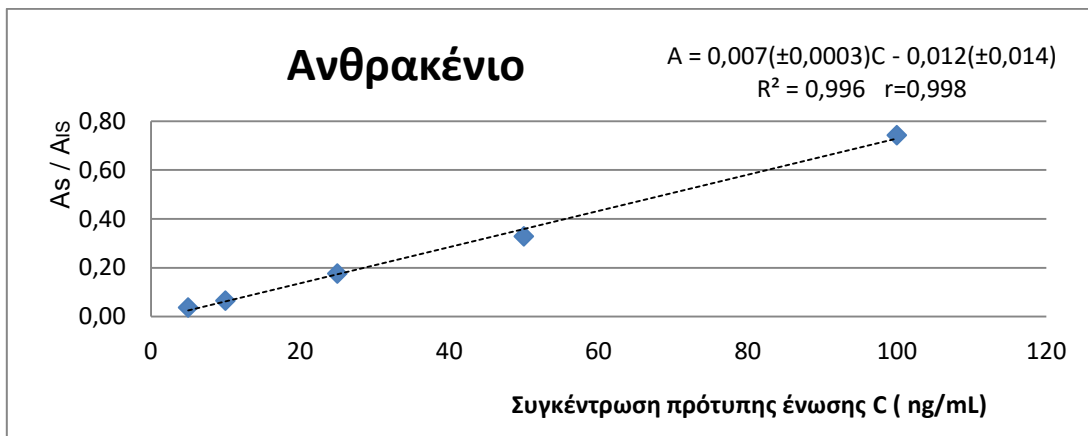
Σχήμα 14: Καμπύλη βαθμονόμησης του ακεναφθυλενίου



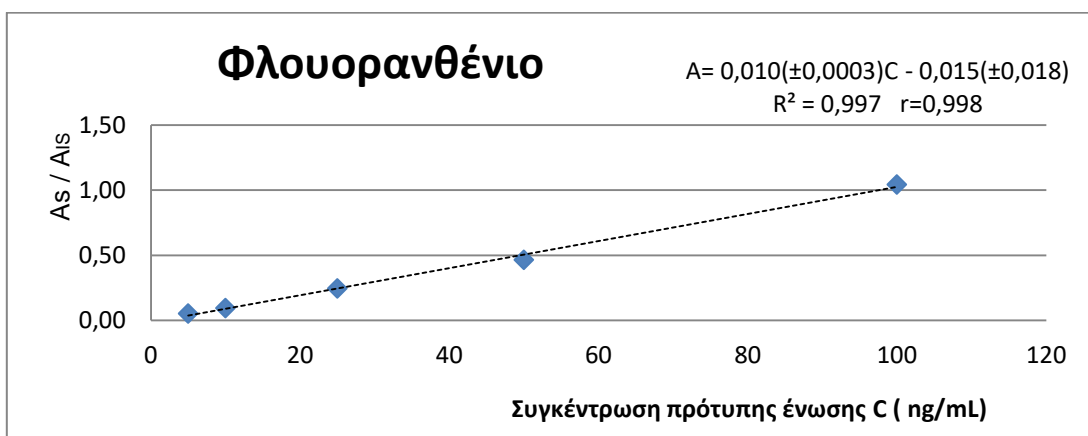
Σχήμα 15 : Καμπύλη βαθμονόμησης του ακεναφθενίου



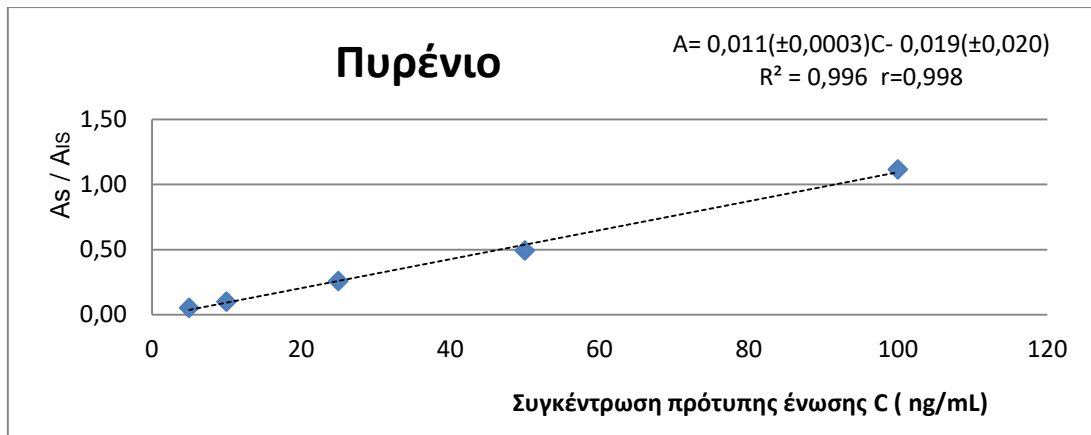
Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης του φλουορενίου



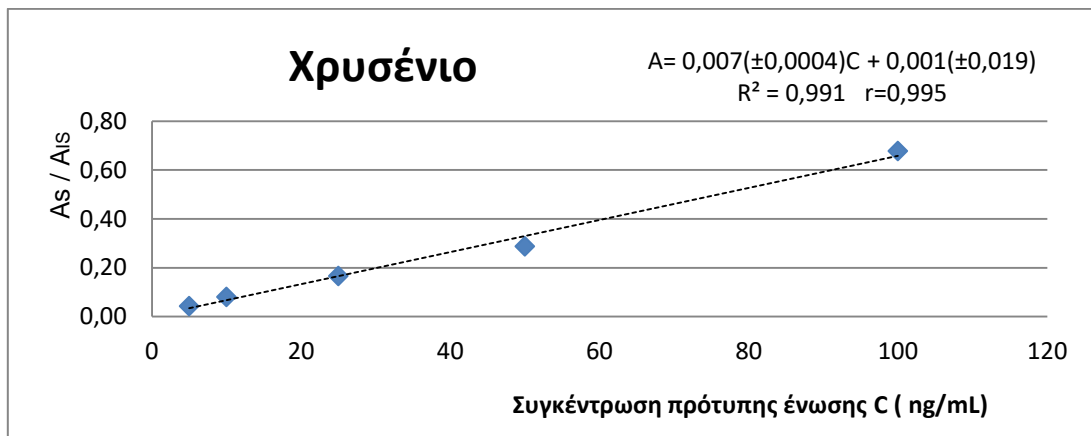
Σχήμα 17 : Καμπύλη βαθμονόμησης του ανθρακενίου



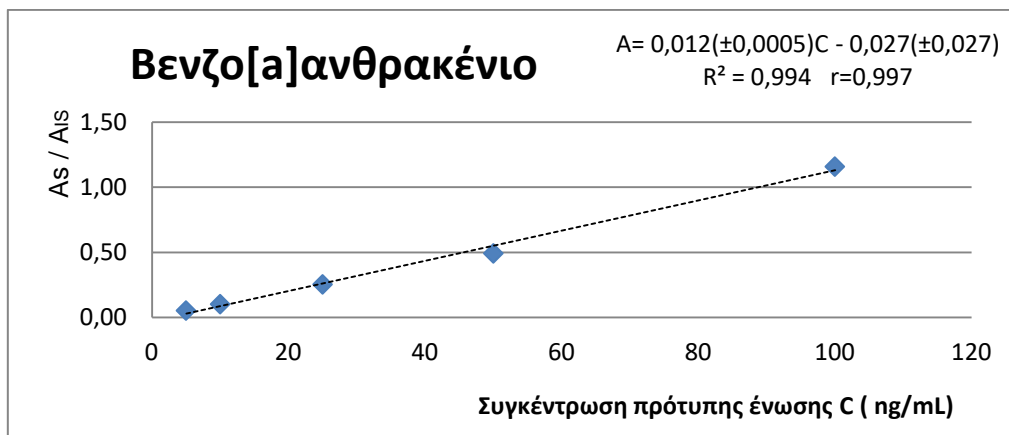
Σχήμα 18 : Καμπύλη βαθμονόμησης του φλουορανθενίου



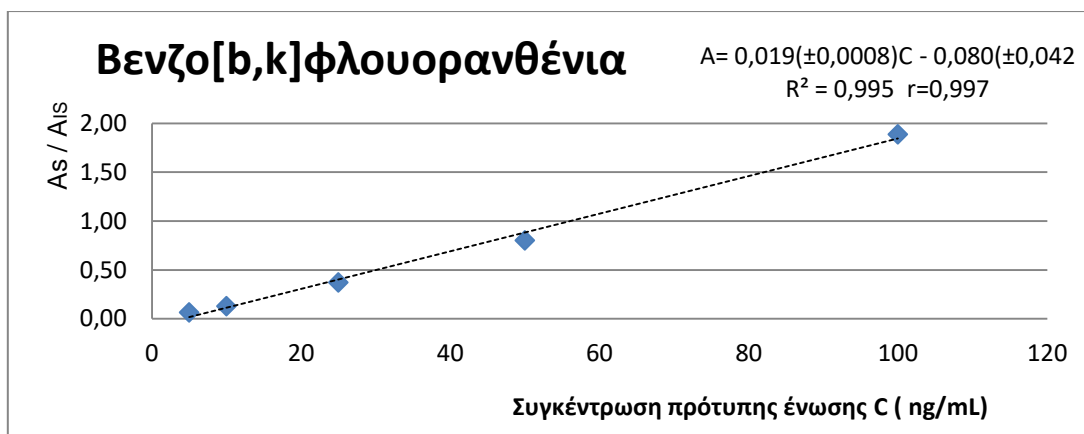
Σχήμα 19 : Καμπύλη βαθμονόμησης του πυρενίου



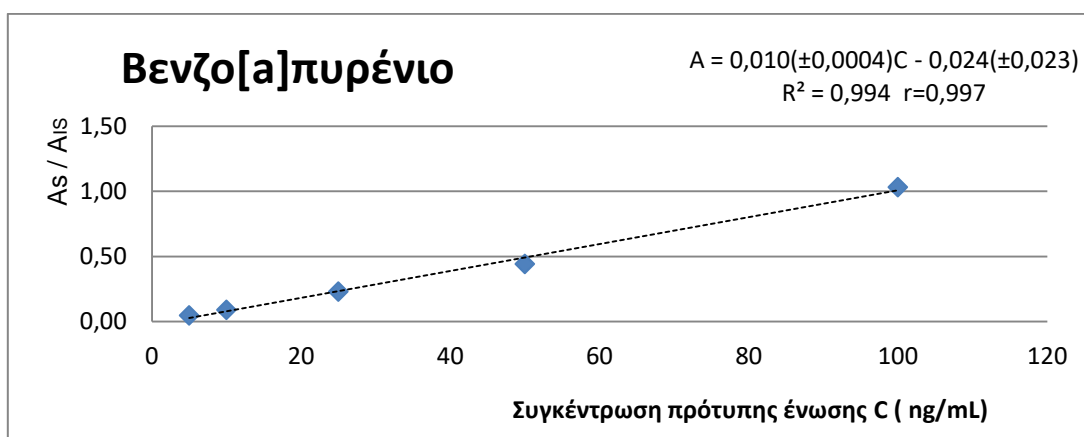
Σχήμα 20 : Καμπύλη βαθμονόμησης του χρυσενίου



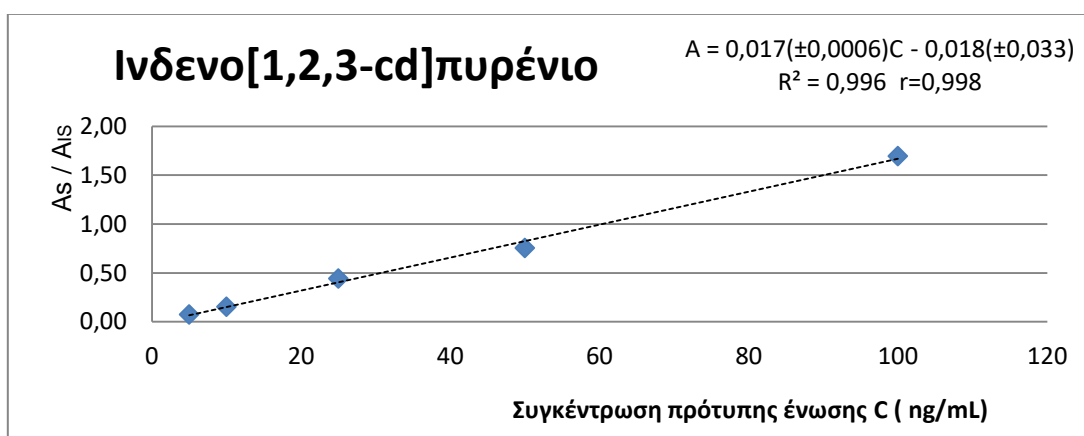
Σχήμα 21: Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζο[α]ανθρακενίου



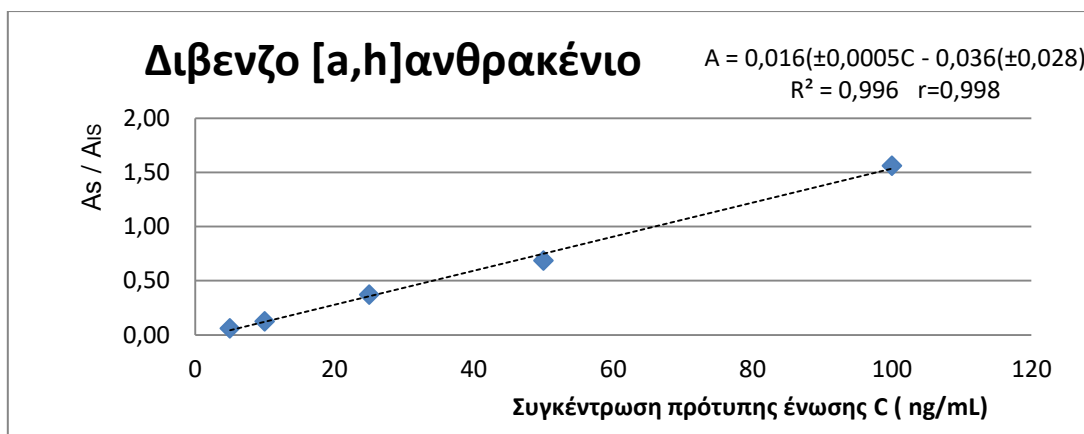
Σχήμα 22: Καμπύλη βαθμονόμησης των βενζο[b,k]φλουορανθενίων



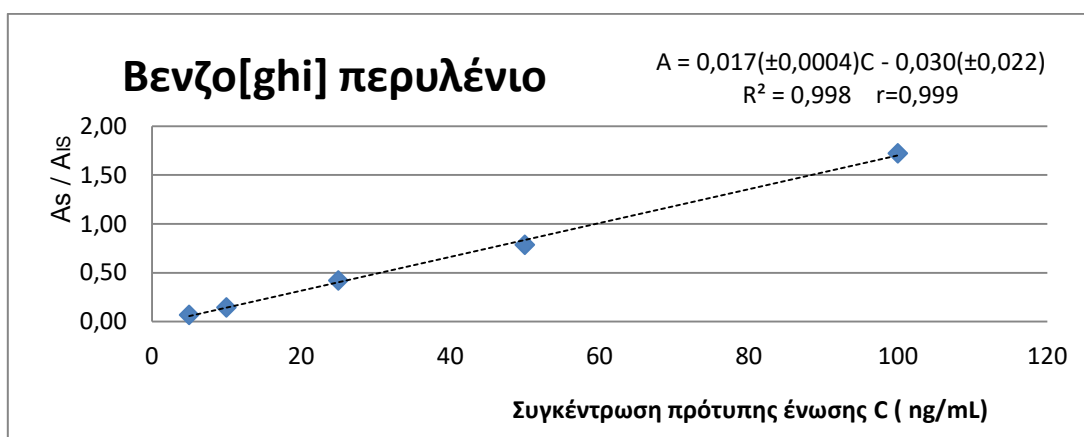
Σχήμα 23 : Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζο[a]πυρενίου



Σχήμα 24: Καμπύλη βαθμονόμησης του ινδενο[1,2,3-cd]πυρενίου



Σχήμα 25 : Καμπύλη βαθμονόμησης του διβενζο[a,h]ανθρακενίου



Σχήμα 26: Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζο[ghi]περυλενίου

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται ότι όλες οι εξισώσεις των καμπύλων βαθμονόμησης, έχουν συντελεστές συσχέτισης (r) πολύ κοντά στο 1. Αυτό υποδηλώνει την πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της κάθε μετρούμενης παραμέτρου και της συγκέντρωσης του κάθε αναλύτη των ΠΑΥ στο πρότυπο διάλυμα.

9.1.5.4 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των χρόνων ανάσχεσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 25 και 50 ng/mL. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των δεκαπέντε (15) μητρικών ΠΑΥ, ελέγχθηκαν και αυτοί των εσωτερικών προτύπων (internal standards), φαινανθρένιο-d10 (Phe-d10), περυλένιο-d12 (Pe-d12).

Πίνακας 7: Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης (t_R) και σχετική τυπική απόκλιση ($Sr(\%)$) του μίγματος των ΠΑΥ από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 25 και 50 ng/mL κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (5/2/17) (N=6)

Ένωση	t_R	$Sr(\%)$
Ναφθαλένιο	5,90	0,000
Ακεναφθυλένιο	8,38	0,000
Ακεναφθένιο	8,68	$6 \cdot 10^{-2}$
Φλουορένιο	9,49	0,000
Φαινανθρένιο	11,0	$2 \cdot 10^{-2}$
Ανθρακένιο	11,1	$3 \cdot 10^{-2}$
Φλουορανθένιο	12,9	$2 \cdot 10^{-2}$
Πυρένιο	13,3	0,000
Χρυσένιο	15,2	$2 \cdot 10^{-1}$
Βενζο[α]ανθρακένιο	15,3	$2 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[b,k]φλουορανθένια	16,9	$2 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[α]πυρένιο	17,3	$2 \cdot 10^{-2}$
ΙνδENO[1,2,3 cd]πυρένιο	18,7	$2 \cdot 10^{-2}$
Διβενζο[α,h]ανθρακένιο	18,8	$3 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[ghi]περυλένιο	19,1	$2 \cdot 10^{-2}$

Από τον παραπάνω πίνακα 7 είναι εμφανές ότι οι χρόνοι ανάλυσης των 15 ΠΑΥ και των εσωτερικών προτύπων παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη επαναληψιμότητα εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης ανέρχεται έως 0,06% και κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική.

9.1.5.5 ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Όσον αφορά την αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 6 πρότυπα διαλύματα στις ίδιες συγκεντρώσεις. Ελέγχθηκαν, 3 δείγματα που έγιναν την πρώτη μέρα και 3 δείγματα που έγιναν την δεύτερη μέρα. Έτσι, εξετάστηκε η διακύμανση των χρόνων ανάλυσης σε διαφορετικό χρόνο ανάλυσης. Στον πίνακα 8 που ακολουθεί

παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναπαραγωγιμότητας από ημέρα σε ημέρα.

Πίνακας 8: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t_R), και σχετική τυπική απόκλιση ($Sr(\%)$) των 15 ΠΑΥ από τα πρότυπα διαλύματα από ημέρα σε ημέρα (5/02/17 και 6/02/17) (N=6)

Ένωση	t_R	$Sr(\%)$
Ναφθαλένιο	5,90	0,000
Ακεναφθυλένιο	8,38	$2 \cdot 10^{-2}$
Ακεναφθένιο	8,68	$3 \cdot 10^{-2}$
Φλουορένιο	9,49	$4 \cdot 10^{-2}$
Φαινανθρένιο	11,0	$3 \cdot 10^{-2}$
Ανθρακένιο	11,1	$3 \cdot 10^{-3}$
Φλουορανθένιο	12,9	$2 \cdot 10^{-2}$
Πυρένιο	13,3	$2 \cdot 10^{-2}$
Χρυσένιο	15,2	$4 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[α]ανθρακένιο	15,3	$3 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[b,k]φλουορανθένια	16,9	$2 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[α]πυρένιο	17,3	$1 \cdot 10^{-2}$
Ινδενο[1,2,3 cd]πυρένιο	18,7	$4 \cdot 10^{-2}$
Διβενζο[a,h]ανθρακένιο	18,8	$4 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[ghi]περυλένιο	19,1	$3 \cdot 10^{-2}$

Από τον παραπάνω πίνακα 8 φαίνεται ότι οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις των χρόνων ανάσχεσης των ΠΑΥ από ημέρα σε ημέρα ανέρχεται έως 0,04%. Αυτό σημαίνει ότι οι χρόνοι ανάσχεσης των παραπάνω ενώσεων είναι ακριβείς.

9.1.5.6 ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΥ

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου, υπολογίστηκαν από την τριπλή ανάλυση του προτύπου με την μικρότερη συγκέντρωση (5ng/mL). Από τα σήματα που ελήφθησαν (εμβαδόν απόκρισης ή λόγο εμβαδών των αποκρίσεων) υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων παλινδρόμησης οι

τρεις συγκεντρώσεις και στη συνέχεια υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση SD των τριών τιμών για κάθε μια ένωση από τους 15 ΠΑΥς. Η τυπική απόκλιση αυτών, πολλαπλασιασμένη επί 3,3 έδωσε το όριο ανίχνευσης (LoD) και επί 10 το όριο ποσοτικοποίησης του οργάνου για τους 15 ΠΑΥς (LoQ).

Πίνακας 9: LoD και LoQ για τους δεκαπέντε υπό προσδιορισμό Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες

LoD-LoQ οργάνου (ng)		
ΕΝΩΣΗ	LoD	LoQ
Ναφθαλένιο	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
Ακεναφθυλένιο	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$
Ακεναφθένιο	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$
Φλουορένιο	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
Φαινανθρένιο	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$
Ανθρακένιο	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Φλουορανθένιο	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
Πυρένιο	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
Χρυσένιο	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Βενζο[α]ανθρακένιο	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Βενζο[b,k]φλουορανθένια	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Βενζο[α]πυρένιο	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Ινδενο[1,2,3cd]πυρένιο	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Διβενζο[α,h]ανθρακένιο	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Βενζο[ghi]περυλένιο	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

9.1.5.7 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Τα συμπεράσματα που εξάγονται κατά την επικύρωση της μεθόδου προσδιορισμού των ΠΑΥ, δηλαδή για τον έλεγχο της γραμμικότητας, της ειδικότητας και πιστότητας, την εύρεση των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης είναι:

α) Κατά τον έλεγχο της πιστότητας παρατηρήθηκε ότι η επαναληψιμότητα καθώς και η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου είναι μέσα στα επιτρεπόμενα όρια ($Sr = \pm 15\%$).

β) Κατά τον έλεγχο της γραμμικότητας διαπιστώθηκε ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της κάθε μετρούμενης παραμέτρου και της συγκέντρωσης του κάθε αναλύτη των ΠΑΥ στο πρότυπο διάλυμα και αυτό είναι εμφανές από το συντελεστή συσχέτισης r , διότι είναι πολύ κοντά στο 1. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι οι καμπύλες αναφοράς στατιστικά και σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% διέρχονται από την αρχή των αξόνων ($P\text{-value}>0,05$). Συνεπώς, δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα.

γ) Κατά τον έλεγχο της ειδικότητας αναλύθηκε λευκό δείγμα και διαπιστώθηκε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στην ανάλυση των ΠΑΥ.

δ) Βρέθηκαν τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου

Γενικώς, η μέθοδος κρίνεται κατάλληλη για τον προσδιορισμό των περισσότερων ΠΑΥ.

9.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΤΕΧ

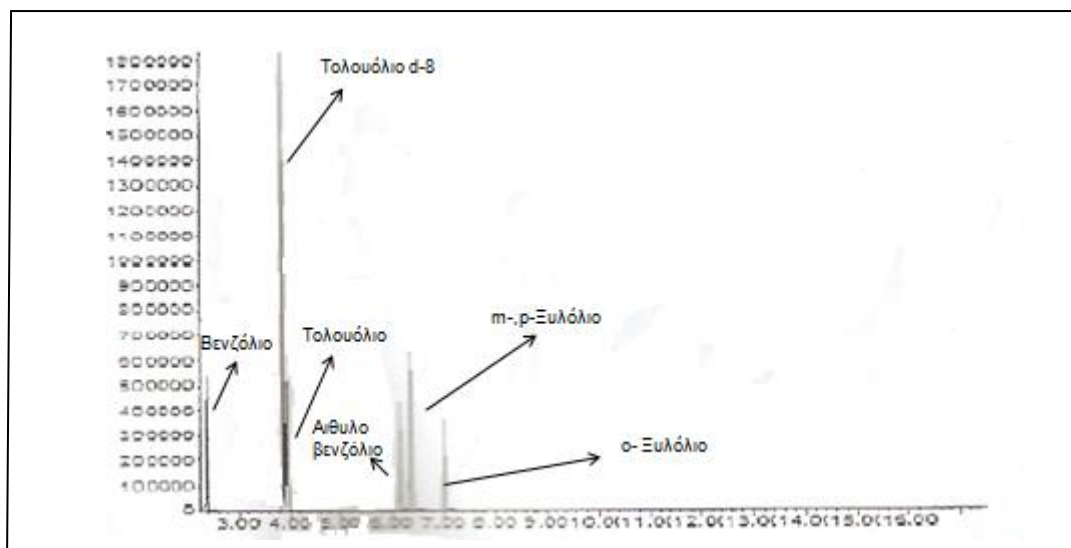
9.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Καθώς έχει συλλεχθεί ο ατμός από το ηλεκτρονικό τσιγάρο στο προσροφητικό ενεργού άνθρακα, εκχυλίζεται και το τελικό δείγμα εγχέεται στο GC/MS, οπότε τα ΒΤΕΧ ανιχνεύονται μέσω φασματομέτρου μάζας και ο ιοντισμός των ενώσεων αυτών γίνεται με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (EI). Οι αναλύτες ταυτοποιούνται μέσω των χρόνων ανάλυσης και των κυρίων ιόντων τους και μετρώνται μέσω των εμβαδών τους. Στον πίνακα 10 παρατίθενται οι μελετούμενες ενώσεις κατά την σειρά έκλουσής τους καθώς και τα κύρια ιόντα τους.

Πίνακας 10: Οι μελετούμενες οργανικές πητικές ενώσεις ΒΤΕΧ

A/A		Κύρια Ιόντα
1	Βενζόλιο	78, 77, 51
2	Τολουόλιο	98, 100, 70
3	Τολουόλιο d-8	91, 92, 65
4	Αιθυλοβενζόλιο	91,1 , 106,1
5	(m,p)-Ξυλόλια	91,1 , 106,1
6	Ο-Ξυλόλιο	91,1 , 106,1

Στο παρακάτω σχήμα 27 παρατίθεται χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος του μίγματος των BTEX πάνω στο οποίο σημειώνεται η κάθε ένωση με την σειρά που εκλούεται.



Σχήμα 27: Σειρά έκλουσης BTEX

Στο παραπάνω σχήμα 27 παρατηρούμε ότι πρώτα εκλούεται το βενζόλιο. Ακολουθεί το τολουόλιο d-8 που λειτουργεί ως εσωτερικό πρότυπο, καθώς και το τολουόλιο ενώ σε κοντινούς χρόνους ανάλυσης εμφανίζονται και οι υπόλοιπες ενώσεις. Στο χρωματογράφημα παρατηρούμε 5 κορυφές διότι το m- και p- ξυλόλιο εκλούνται μαζί και η κορυφή τους αντιστοιχεί σε $t_R=6,36$ min.

9.2.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Για την κατεργασία και ανάλυση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και εξοπλισμός:

- Ποτήρια ζέσεως των 100mL (Glass A).
- Σύριγγες (Hamilton) 5μL, 100μL, 250μL και 500μL.
- Αναδευτήρας Vortex.
- Φυγόκεντρος (Ecco-Labor-1).
- Υάλινα φιαλίδια με septa και βιδωτό πώμα των 1,8mL (Agilent) κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.

- Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL (Supelco).
- Υάλινες σύριγγες των 10, 100 και 500 µl (Hamilton).
- Αεροχρωματογραφικό σύστημα της Agilent 6890N GC με τριχοειδή στήλη HP-5, 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματοόμετρο μάζας (MSD) σειράς 5975B με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI) για τον προσδιορισμό των BTEX. Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων (Agilent 7683 B).

9.2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για τη παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες ουσίες:

- Εσωτερικό πρότυπο τολουόλιο-d8, φύσιγγα 1mL, καθαρότητας 99,9% (2000µg/mL σε μεθανόλη, Supelco, Cat No 48593).
- Πρότυπο διάλυμα BTEX mix, φύσιγγα 1 mL, καθαρότητας 99,9% ως προς βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και p-ξυλόλιο και 99,8% και 99,3 % ως προς το m-ξυλόλιο και το ο-ξυλόλιο αντίστοιχα (2000µg/mL για τον κάθε υδρογονάνθρακα σε μεθανόλη, Supelco).
- Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας GC $\geq 99,5\%$ (Sigma-Aldrich).

Διαλύτες:

- Διθειάνθρακας (CS₂) καθαρότητας > 99,5% (Sigma-Aldrich) (Ο διθειάνθρακας πρέπει να περιλαμβάνει βενζόλιο σε συγκέντρωση μικρότερη του 0,1µg/mL).

9.2.4 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Μετά την ενεργητική δειγματοληψία της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου σε προσροφητικό ενεργού άνθρακα (charcoal tube) όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 8 ακολουθεί η πορεία κατεργασίας. Ο ενεργός άνθρακας από τους σωλήνες charcoal μεταφέρεται σε υάλινα φιαλίδια. Στη συνέχεια οι οργανικές πτητικές ενώσεις που έχουν προσροφηθεί στον ενεργό άνθρακα εκχυλίζονται με 1 mL διαλύματος διθειάνθρακα εμβολιασμένου με τολουόλιο-d8 (πρότυπο διάλυμα εσωτερικού προτύπου 25µg/mL) που χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο. Τα φιαλίδια πωματίζονται και αφήνονται για εκρόφηση υπό ανάδευση με Vortex για μισή ώρα. Ακολουθεί φυγοκέντρηση για δέκα λεπτά και με τη βοήθεια σύριγγας μεταφέρεται το

υπερκείμενο υγρό σε φιαλίδια των 1,8 mL. Έπειτα ακολουθεί προσδιορισμός με GC/MS. Όλη αυτή η προκατεργασία του δείγματος απεικονίζεται στο σχήμα 28 παρακάτω.



Σχήμα 28: Πορεία προκατεργασίας για τα BTEX

9.2.4.1 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με αεριοχρωματογραφικό σύστημα 6890N της Agilent. Η χρωματογραφική στήλη είναι HP-5ms [(5%-phenyl)-methyl polysiloxane], μη πολική, ενώ η ανίχνευση των πτητικών οργανικών ενώσεων έγινε με φασματόμετρο μάζας 5975B της ίδιας εταιρίας. Ο αεριοχρωματογράφος διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη. Η σημασία αυτού έγκειται στο ότι όλες οι ενέσεις γίνονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο χωρίς να υπεισέρχεται το σφάλμα του αναλυτή και έτσι εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Στον παρακάτω πίνακα 11 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοχρωματογραφικού συστήματος και του φασματομέτρου μάζας για τον προσδιορισμό των πτητικών οργανικών ενώσεων BTEX.

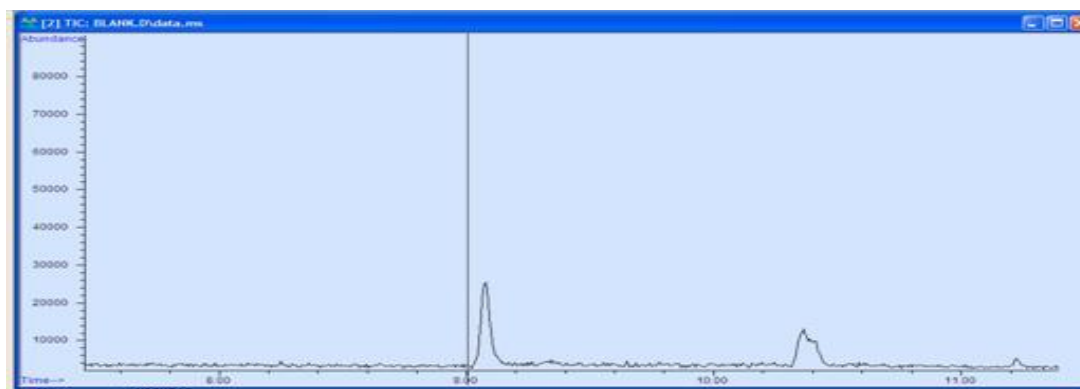
Πίνακας 11: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον προσδιορισμό των BTEX

Χρωματογραφική στήλη:	HP-5MS		
Θερμοκρασία εισαγωγέα:	280 °C		
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής (min)	Ρυθμός Αύξησης(°C min ⁻¹)
	35	2	5
	70	0	10
	200	2	
Φέρον αέριο:	Ήλιο, με ροή 1,5 mL/min		
Όγκος δείγματος που ενίεται:	1,0μL		
Ανιχνευτής:	Φασματόμετρο Μάζας		
Πηγή ιοντισμού:	EI (Electron Ionization)		
Θερμοκρασία πηγής ιοντισμού MS:	230 °C		

9.2.5 ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

9.2.5.1 ΕΙΔΙΚΟΤΗΤΑ

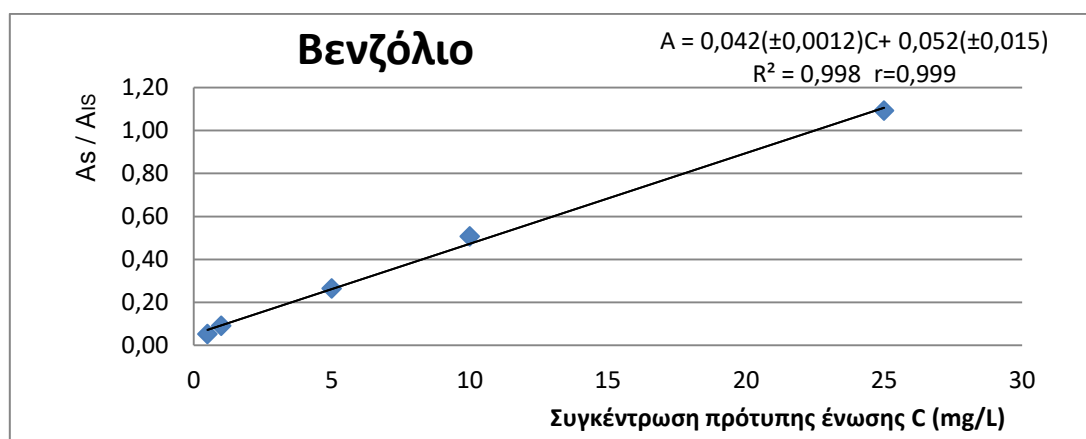
Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές για πιθανές παρεμποδίσεις κατά τον προσδιορισμό των BTEX. Ακόμη, το χρωματογράφημα του λευκού δείγματος, έδειξε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στους αναλύτες. Στην επόμενη εικόνα 24 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του λευκού δείγματος.



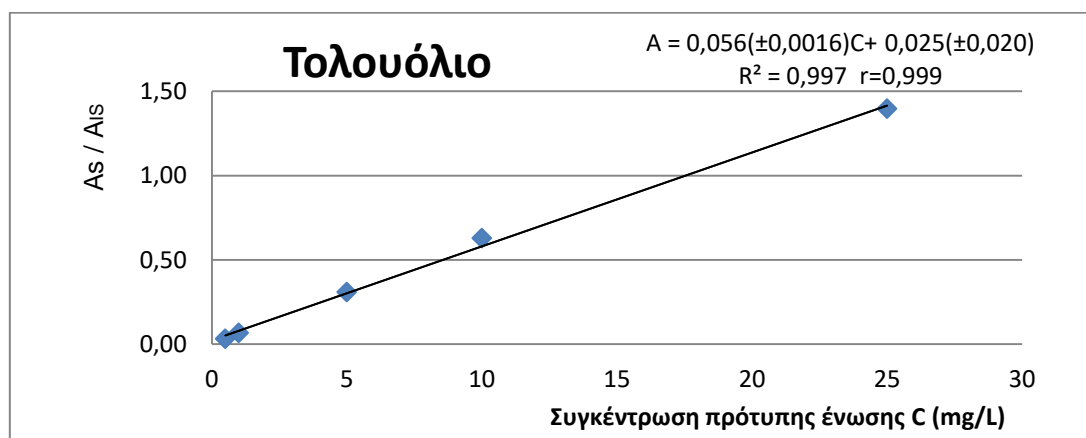
Εικόνα 24: Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος (blank sample) πτητικών οργανικών ενώσεων BTEX

9.2.5.2 ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ

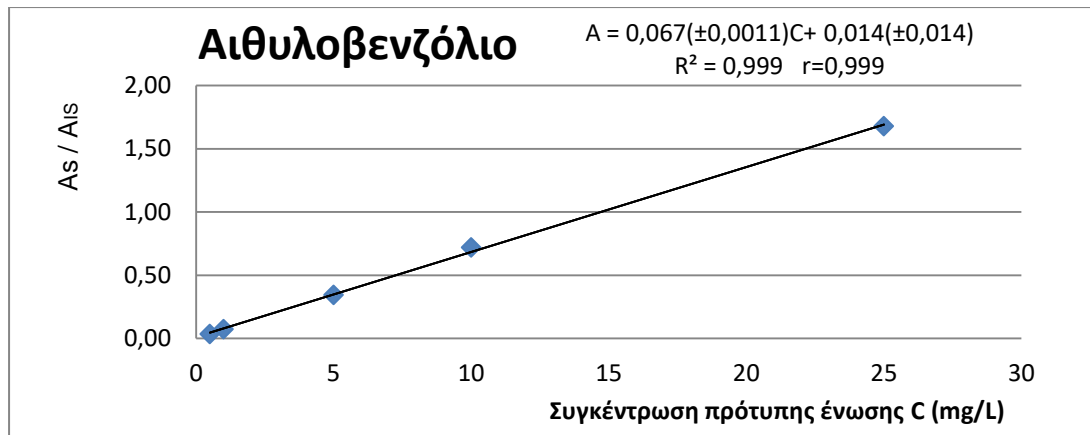
Η εξαγωγή των καμπυλών βαθμονόμησης και των εξισώσεων τους έγινε μετά από λήψη δεδομένων από την απευθείας ένεση στο χρωματογράφο προτύπων διαλυμάτων του μίγματος ΒΤΕΧ σε συγκεντρώσεις 0,5 , 1,0 , 5,0 10,0 και 25,0 ppm. Για κάθε πρότυπο διάλυμα του μίγματος των ενώσεων ελήφθησαν τρία (3) χρωματογραφήματα. Από αυτά προέκυψαν τα εμβαδά τους που είναι απευθείας ανάλογα με την συγκέντρωση του κάθε συστατικού. Στα παρακάτω σχήματα (από σχήμα 29 ως 33) δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των 5 συγκεντρώσεων 0,5 , 1,0 , 5,0 10,0 και 25,0 ppm των προτύπων διαλυμάτων του μίγματος ΒΤΕΧ.



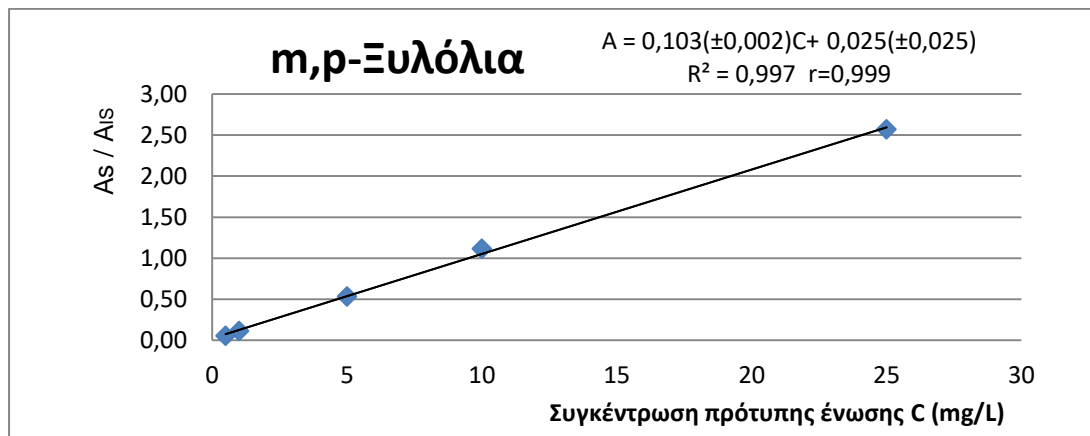
Σχήμα 29 : Καμπύλη βαθμονόμησης του βενζολίου



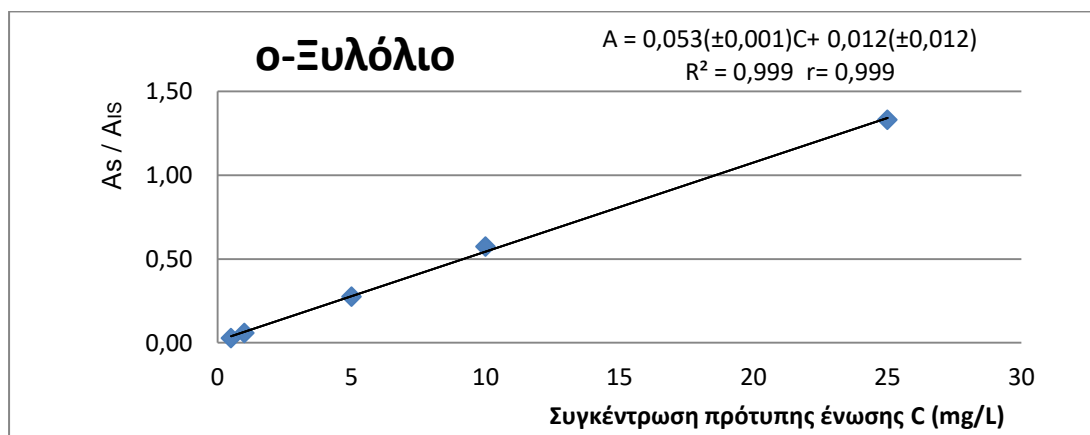
Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης του τολουολίου



Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης του αιθυλοβενζολίου



Σχήμα 32 : Καμπύλη βαθμονόμησης των m-,p- Ξυλολίων



Σχήμα 33 : Καμπύλη βαθμονόμησης του o-Ξυλολίου

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται ότι όλες οι εξισώσεις των καμπύλων βαθμονόμησης, έχουν συντελεστές συσχέτισης (r) πολύ κοντά στο 1. Αυτό υποδηλώνει την πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της κάθε μετρούμενης παραμέτρου και της συγκέντρωσης του κάθε αναλύτη των BTEX στο

πρότυπο διάλυμα. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι οι καμπύλες αναφοράς στατιστικά και σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% διέρχονται από την αρχή των αξόνων (P-value > 0,05). Συνεπώς, δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα.

9.2.5.3 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΒΤΕΧ

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των χρόνων ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 5 και 10 ppm. Εκτός από τους χρόνους ανάλυσης των 5 ΒΤΕΧ, ελέγχθηκαν και αυτοί του εσωτερικού προτύπου (internal standard), τολουόλιο-d8.

Πίνακας 12: Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης (t_R), και σχετική τυπική απόκλιση (Sr(%)) του μίγματος των ΒΤΕΧ από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 5 και 10ppm κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (5/04/17) (N=6)

Ένωση	t_R	Sr(%)
Βενζόλιο	2,38	0,32
Τολουόλιο	3,94	0,17
Αιθυλοβενζόλιο	6,15	0,01
m-,p- Ξυλόλια	6,37	0,07
ο- Ξυλόλιο	7,00	0,08
Τολουόλιο-d8	4,33	0,14

Από τον παραπάνω πίνακα 12 είναι εμφανές ότι οι χρόνοι ανάλυσης των 5 ΒΤΕΧ και των εσωτερικών προτύπων παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη επαναληψιμότητα εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης ανέρχεται έως 0,32% και κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική.

9.2.5.4 ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ΤΩΝ ΒΤΕΧ

Όσον αφορά την αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 6 πρότυπα διαλύματα στις ίδιες συγκεντρώσεις. Ελέγχθηκαν, 3 δείγματα που έγιναν την πρώτη μέρα και 3 δείγματα που έγιναν την δεύτερη μέρα. Έτσι, εξετάστηκε η διακύμανση των χρόνων ανάλυσης σε διαφορετικό χρόνο ανάλυσης.

Στον πίνακα 13 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναπαραγωγιμότητας από ημέρα σε ημέρα.

Πίνακας 13: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t_R), και σχετική τυπική απόκλιση ($Sr(\%)$) των 5 BTEX από τα πρότυπα διαλύματα από ημέρα σε ημέρα (5/04/17 και 6/04/17) (N=6)

Ένωση	t_R	$Sr(\%)$
Βενζόλιο	2,38	0,19
Τολουόλιο	3,94	0,14
Αιθυλοβενζόλιο	6,15	0,12
m-,p- Ξυλόλια	6,38	0,18
ο- Ξυλόλιο	7,01	0,10
Τολουόλιο-d8	4,33	0,22

Από τον παραπάνω πίνακα 13 φαίνεται ότι οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις των χρόνων ανάσχεσης των ΠΑΥ από ημέρα σε ημέρα ανέρχονται έως 0,19%. Αυτό σημαίνει ότι οι χρόνοι ανάσχεσης των παραπάνω ενώσεων είναι ακριβείς.

9.2.5.5 ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΥ

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου, υπολογίστηκαν από την τριπλή ανάλυση του προτύπου με την μικρότερη συγκέντρωση (0,5 ppm). Από τα σήματα που ελήφθησαν (εμβαδόν απόκρισης ή λόγο εμβαδών των αποκρίσεων) υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων παλινδρόμησης οι τρεις συγκεντρώσεις και στη συνέχεια υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση SD των τριών τιμών για κάθε μια ένωση από τα 5 BTEX. Η τυπική απόκλιση αυτών, πολλαπλασιασμένη επί 3,3 έδωσε το όριο ανίχνευσης (LoD) και επί 10 το όριο ποσοτικοποίησης του οργάνου για τα 5 BTEX (LoQ).

Πίνακας 14: LoD και LoQ για τις πέντε υπό προσδιορισμό πτητικές οργανικές ενώσεις

LoD-LoQ οργάνου (ng)		
ΕΝΩΣΗ	LoD	LoQ
Βενζόλιο	40	130
Τολουόλιο	30	100
Αιθυλοβενζόλιο	30	100
m-,p- Ξυλόλια	40	110
ο- Ξυλόλιο	40	110

9.2.5.6 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Τα συμπεράσματα που εξάγονται κατά την επικύρωση της μεθόδου προσδιορισμού των ΒΤΕΧ, δηλαδή για τον έλεγχο της γραμμικότητας, της ειδικότητας και πιστότητας, την εύρεση των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης είναι:

α) Κατά τον έλεγχο της πιστότητας παρατηρήθηκε ότι η επαναληψιμότητα καθώς η αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης των μεθόδων είναι μέσα στα επιτρεπόμενα όρια ($Sr = \pm 15\%$).

β) Κατά τον έλεγχο της γραμμικότητας διαπιστώθηκε ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της κάθε μετρούμενης παραμέτρου και της συγκέντρωσης του κάθε αναλύτη των πτητικών οργανικών ενώσεων στα πρότυπα διαλύματα και αυτό είναι εμφανές από το συντελεστή συσχέτισης r , διότι είναι πολύ κοντά στο 1. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι οι καμπύλες αναφοράς διέρχονται από την αρχή των αξόνων (σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% $P\text{-value} > 0,05$) για τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Συνεπώς, δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα.

γ) Κατά τον έλεγχο της ειδικότητας αναλύθηκε λευκό δείγμα και διαπιστώθηκε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στην ανάλυση.

9.3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΚΝΕΦΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

ΦΑΣΗΣ

9.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Σε αυτή την εργασία, η μη στοχευμένη ανάλυση της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου καθώς και του εκνεφώματος έγινε με αεριοχρωματογράφο (Agilent 6890N GC) συζευγμένο με φασματοόμετρο μαζών χρόνου πτήσης ιόντων (GCT Premier Waters, TOF-MS). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή του ChromaLynx Application Manager. Αυτό το λογισμικό ανίχνευσε αυτόματα κορυφές με κάποια συγκεκριμένη απόκριση από τις παραμέτρους που ορίστηκαν από το χρήστη, παρήχθησαν τα φάσματα για κάθε δείγμα και παρήχθησε μια λίστα πιθανών ενώσεων για κάθε κορυφή του φάσματος. Σαν κριτήριο χρησιμοποιήθηκε το R-Match μεγαλύτερο από 700.

Η αυτοματοποιημένη αναζήτηση ενώσεων μέσω βιβλιοθήκης έγινε με την βιβλιοθήκη Nist, όπου οδήγησε σε μία μεγάλη λίστα ενώσεων που προσδιορίστηκαν μέσω του R-Match, και έγινε έτσι εφικτή η μη στοχευμένη ποιοτική ανάλυση.

9.3.2 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το πρώτο και το τρίτο κλάσμα που έχουν εκχυλιστεί από την στήλη καθαρισμού με εξάνιο (A) και μεθανόλη (C), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 9, συμπυκνώθηκαν περαιτέρω στο 1 mL για ποιοτικό προσδιορισμό με χρήση αεριοχρωματογράφου συζευγμένου με φασματοόμετρο μαζών χρόνου πτήσης ιόντων. Στα τρία κλασματα A, B, C καθώς και στα δείγματα της αέριας φάσης πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός.

9.3.3 ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με αεριοχρωματογράφο (Agilent 6890N GC) συζευγμένο με φασματοόμετρο μαζών χρόνου πτήσης ιόντων (GCT Premier Waters, TOF-MS) με αυτόματο δειγματολήπτη. Η χρωματογραφική στήλη είναι η DB-5 MS [(5%-phenyl)-methylpolysiloxane], μη πολική. Στον παρακάτω πίνακα 15 παρουσιάζονται οι συνθήκες

λειτουργίας του αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον ποιοτικό προσδιορισμό οργανικών ενώσεων.

Πίνακας 15: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος για τον ποιοτικό προσδιορισμό οργανικών ενώσεων.

Χρωματογραφική στήλη:	DB-5MS
Θερμοκρασία εισαγωγέα:	280 °C
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα:	Αρχική θερμοκρασία: 65°C για 1,00 min , Ramp 15 °C/min
	Τελική θερμοκρασία: 320°C για 3,00 min
Φέρον αέριο:	Ήλιο, με ροή 1,5 mL/min
Όγκος δείγματος που ενίεται:	1,0μl
Ανιχνευτής:	Αναλυτής χρόνου πτήσης (TOF/MS)
Πηγή ιοντισμού:	EI (Electron Ionization)
Θερμοκρασία πηγής ιοντισμού MS:	230 °C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

10.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η μέθοδος προσδιορισμού των ΠΑΥ στο εκνέφωμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου εφαρμόστηκε συνολικά σε 25 δείγματα υγρών αναπλήρωσης ενώ η μέθοδος προσδιορισμού των οργανικών ενώσεων ΒΤΕΧ στην αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου εφαρμόστηκε σε 23 δείγματα υγρών αναπλήρωσης. Επιπλέον στα κλάσματα Α,Β,С του εκνεφώματος καθώς και στην αέρια φάση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός πλήθους ενώσεων.

10.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΑΥ ΚΑΙ ΒΤΕΧ

Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 16, 17, 18 και 19) παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ΒΤΕΧ και των ΠΑΥ σε ng/mL στα διάφορα είδη υγρών αναπλήρωσης στα οποία έγινε δειγματοληψία και ανάλυση.

Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε μία από τις οργανικές ενώσεις ΒΤΕΧ στην αέρια φάση ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΒΤΕΧ ng/mL	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m-,p- Ξυλόλια	o- Ξυλόλιο
Αέρια φάση υγρού 2	N.D	0,033	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 3	LoD<0,005<LoQ	0,053	0,046	0,044	0,043
Αέρια φάση υγρού 4	N.D	0,033	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 5	LoD<0,008<LoQ	0,035	0,049	0,044	0,043
Αέρια φάση υγρού 6	N.D	0,033	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 7	N.D	0,031	N.D	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 8	LoD<0,010<LoQ	0,030	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 9	N.D	0,048	0,047	0,044	0,043

Πίνακας 17: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε μία από τις οργανικές ενώσεις BTEX στην αέρια φάση ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου

BTEX ng/mL	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m-,p-Ξυλόλια	o- Ξυλόλιο
Αέρια φάση υγρού 10	N.D	0,031	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 11	N.D	0,030	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 12	LoD<0,007<LoQ	0,032	0,044	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 13	LoD<0,004<LoQ	0,030	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 14	N.D	0,033	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 15	N.D	0,033	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 16	0,012	0,035	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 17	N.D	0,039	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 18	N.D	0,050	0,044	0,041	0,043
Αέρια φάση υγρού 19	LoD<0,008<LoQ	0,033	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 20	N.D	0,030	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 21	0,011	0,032	0,044	0,042	0,043
Αέρια φάση υγρού 22	N.D	0,036	0,045	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 23	N.D	0,033	0,044	0,043	0,043
Αέρια φάση υγρού 24	LoD<0,005<LoQ	0,033	0,044	0,042	0,043

Πίνακας 18: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε ένα πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα στο εκνέφωμα ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΠΑΥ (ng / mL) ΣΤΟ ΕΚΝΕΦΩΜΑ	Υγρό 1	Υγρό 2	Υγρό 3	Υγρό 4	Υγρό 5	Υγρό 6	Υγρό 7	Υγρό 8	Υγρό 9	Υγρό 10	Υγρό 11
Ναφθαλένιο	N.D	34,2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Ακεναφθυλένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Ακεναφθένιο	25,3	N.D	N.D	N.D	56,8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Φλουορένιο	N.D	74,9	N.D	N.D	68,4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Φαινανθρένιο	15,5	285	15,7	19,4	366	36,0	20,8	92,6	29,4	48,1	32,8
Ανθρακένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	44,4	N.D	N.D	41,2	N.D	N.D	N.D
Φλουορανθένιο	15,7	69,0	12,5	N.D	375	N.D	N.D	278	N.D	N.D	N.D
Πυρένιο	N.D	37,9	17,3	N.D	148	N.D	N.D	253	N.D	N.D	N.D
Χρυσένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	229	N.D	N.D	N.D
Βενζο[α]ανθρακένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	177	N.D	N.D	N.D
Βενζο[β,κ]φλοουρανθένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	136	68,7	N.D	N.D
Βενζο[α]πυρένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	131	N.D	N.D	N.D
Ινδενο[1,2,3cd]πυρένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	102	N.D	N.D	N.D
Διβενζο[α,η]ανθρακένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	72,9	N.D	N.D	N.D
Βενζο[ghi]περιουλένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	80,9	N.D	N.D	N.D

Πίνακας 19: Συγκεντρώσεις (σε ng/mL) για κάθε ένα πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα στο εκνέφωμα ανά είδος υγρού ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΠΑΥ (ngmL) ΣΤΟ ΕΚΝΕΦΩΜΑ	Υγρό 12	Υγρό 13	Υγρό 14	Υγρό 15	Υγρό 16	Υγρό 17	Υγρό 18	Υγρό 19	Υγρό 20	Υγρό 21	Υγρό 22	Υγρό 23	Υγρό 24	Υγρό 25
Ναφθαλένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	44,2
Ακεναφθ- υλένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	32,8
Ακεναφθ-ένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	19,2
Φλουορ-ένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	33,2
Φαινανθ- ρένιο	35,8	57,5	103	46,0	65,7	45,1	112	32,6	33,7	27,3	49,2	76,4	29,9	44,7
Ανθρακένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	28,5
Φλουορα- νθένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	29,1
Πυρένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	46,7
Χρυσένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Βενζο[α]ανθρ ακένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	156	N.D	178	N.D	N.D	N.D	N.D	286	N.D	186
Βενζο[β,κ]- φλουορανθέν ια	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	199	53	N.D	64,0	N.D	N.D	123	375
Βενζο[α]πυρέ νιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	58,5	N.D	N.D	N.D	52,8	225
Ινδνο[1,2,3c d]πυρένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	41,1
Διβενζο[α,η]α νθρακένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Βενζο[ghi]πε ρυλένιο	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	26,3

Ακόμα στους παρακάτω πίνακες (20, 21) παρατίθενται η μέση, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή για κάθε έναν πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα καθώς και για κάθε μία από τις ενώσεις BTEX στα διάφορα υγρά αναπλήρωσης που αναλύθηκαν.

Πίνακας 20: Μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης για τον κάθε πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα στα δείγματα που αναλύθηκαν.

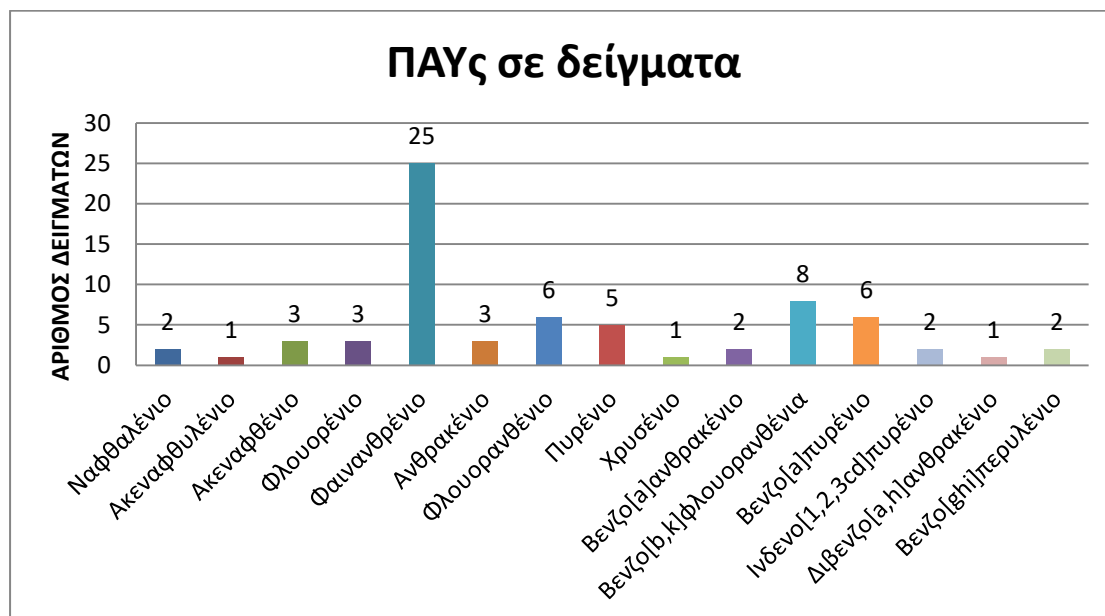
ΠΑΥ	\bar{x} , ng/mL	X_{\min} , ng/mL	X_{\max} , ng/mL
Ναφθαλένιο	39,2	34,2	44,2
Ακεναφθυλένιο	32,8	32,8	32,8
Ακεναφθένιο	33,8	19,1	56,8
Φλουορένιο	58,8	33,2	74,9
Φαινανθρένιο	68,8	15,7	112
Ανθρακένιο	38,0	28,5	44,4
Φλουορανθένιο	130	12,5	278
Πυρένιο	101	17,3	253
Χρυσένιο	229	229	229
Βενζο[α]ανθρακένιο	182	178	186
Βενζο[b,k]φλουορανθένια	173	64,0	375
Βενζο[α]πυρένιο	120	52,8	226
Ινδενο[1,2,3cd]πυρένιο	71,7	41,1	102
Διβενζο[α,h]ανθρακένιο	73,0	73,0	73,0
Βενζο[ghi]περυλένιο	53,6	26,3	80,9

Πίνακας 21: Μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης για κάθε μία από τις ενώσεις BTEX στα δείγματα που αναλύθηκαν.

BTEX	\bar{x} ng/mL	X_{\min} , ng/mL	X_{\max} , ng/mL
Βενζόλιο	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Τολουόλιο	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
Αιθυλοβενζόλιο	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
m-,p- Ξυλόλια	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
ο- Ξυλόλιο	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$

10.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται ο αριθμός των δειγμάτων συναρτήσει των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

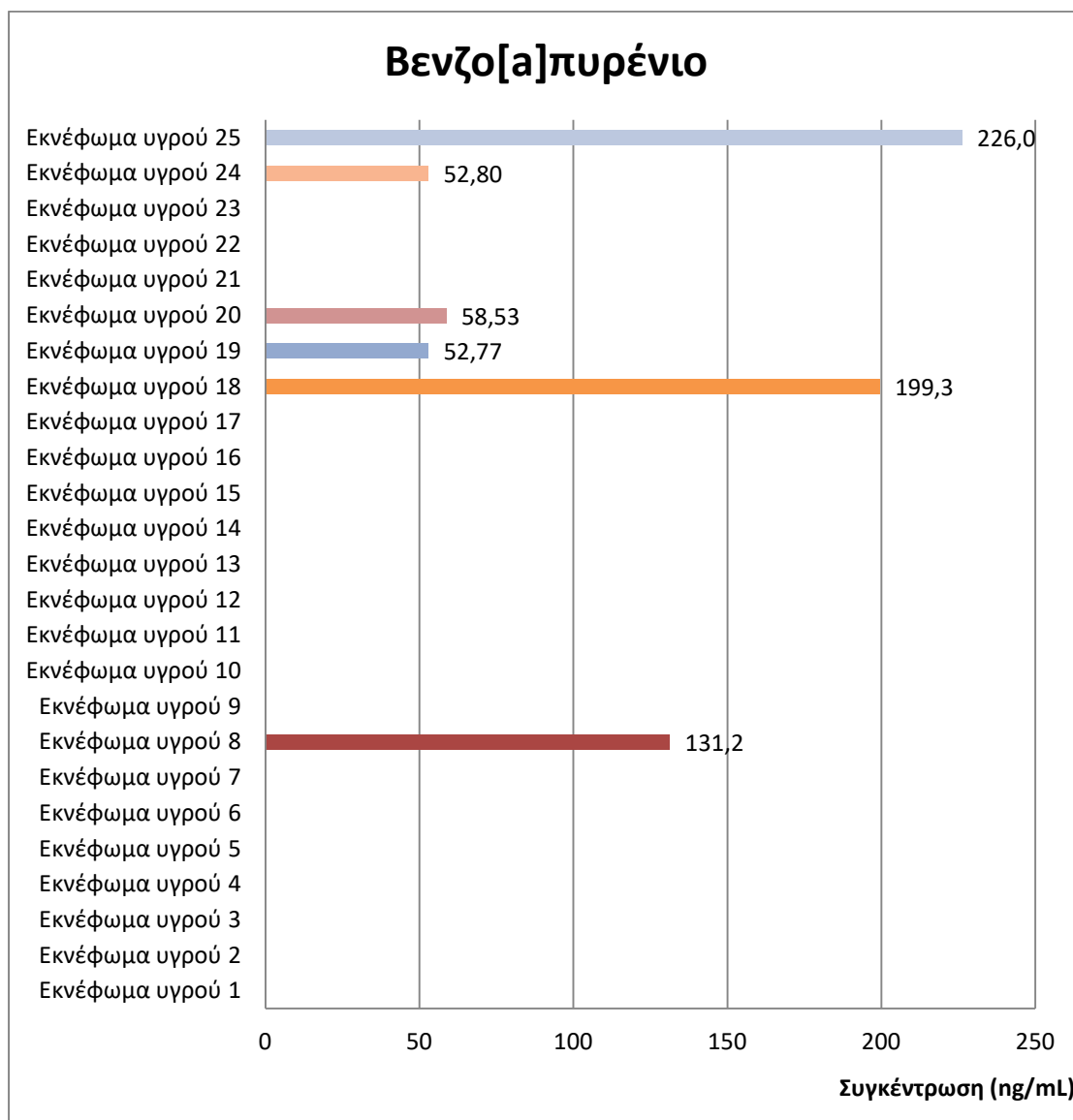


Σχήμα 34 : Συχνότητα ΠΑΥ στο εκνέφωμα των δειγμάτων

Από το παραπάνω σχήμα 34 είναι εμφανές ότι και οι 15 ΠΑΥς βρέθηκαν στον υγροποιημένο ατμό του ηλεκτρονικού τσιγάρου από τα διάφορα είδη των υγρών αναπλήρωσης που αναλύθηκαν.

Ειδικότερα, το φαινανθρένιο βρέθηκε και στα 25 δείγματα που αναλύθηκαν, όμοια τα βενζο[b,k] φλουορανθένια βρέθηκαν σε 8 δείγματα. Ακόμα, το βενζο[a]πυρένιο βρέθηκε σε 6 δείγματα όπως και το φλουορανθένιο. Το βενζο[a]πυρένιο (σχήμα 35) είναι το μόνο από τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος ουσία από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, I.A.R.C), για τους άλλους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες υπάρχουν ενδείξεις για καρκινογόνο δράση, άλλωστε έχει θεσπιστεί και όριο για την μέση ετήσια συγκέντρωση του βενζο[a]πυρενίου. Το βενζο[a]πυρένιο είναι ο μόνος από τους ΠΑΥς για τον οποίο έχει θεσπιστεί νομοθεσία όσον αφορά στην μέση ετήσια συγκεντρωσή του σε αιωρούμενα σωματίδια PM₁₀. Το όριο αυτό είναι 1 ng/m³.

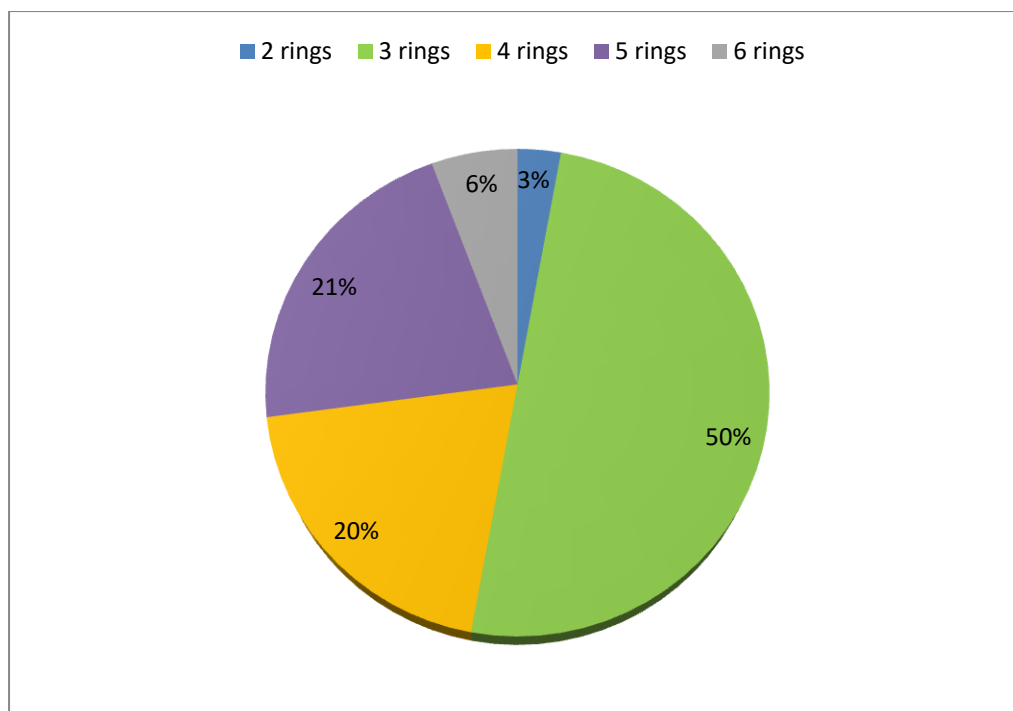
Είναι σκόπιμο να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, ότι οι καρκινογόνες ενώσεις που βρίσκονται στον καπνό του συμβατικού τσιγάρου είναι: α) Ν-νιτροζαμίνες, β) αρωματικές αμίνες γ) βαρέα μέταλλα και δ) πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥς). Το κάπνισμα ενός πακέτου άφιλτρων τσιγάρων αντιστοιχεί σε πρόσληψη μιας συνολικής ποσότητας 2 έως 8 μg ΠΑΥ. Οι κυριότεροι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που έχουν ανιχνευθεί στον καπνό του συμβατικού τσιγάρου είναι: Βενζο[a]πυρένιο, βενζο[e]πυρένιο, διβενζο[a,h]ανθρακένιο, βενζο[b]φλουορανθένιο, διβενζο[a,h]πυρένιο, ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, βενζο[c]φαινανθρένιο, βενζο[a]ανθρακένιο, χρυσένιο, 5-μεθυλοχρυσένιο, μεθυλοφλουορανθένιο, διβενζο[a,c]ανθρακένιο, μεθυλοναφθαλίνα και οι αζωτούχοι (ετεροαρωματικοί) ΠΑΥ: διβενζο[a,h]ακριδίνη και διβενζο[c,g]καρβαζόλιο [89].



Σχήμα 35: Συγκέντρωση βενζο[α]πυρενίου ανά είδος δείγματος που αναλύθηκε

Από το παραπάνω σχήμα 35 παρατηρείται ότι βενζο[α]πυρένιο έχει ανιχνευτεί στο εκνέφωμα έξι διαφορετικών υγρών αναπλήρωσης. Ειδικότερα, έχει βρεθεί στο εκνέφωμα των υγρών 25,24,20,19,18 και 8.

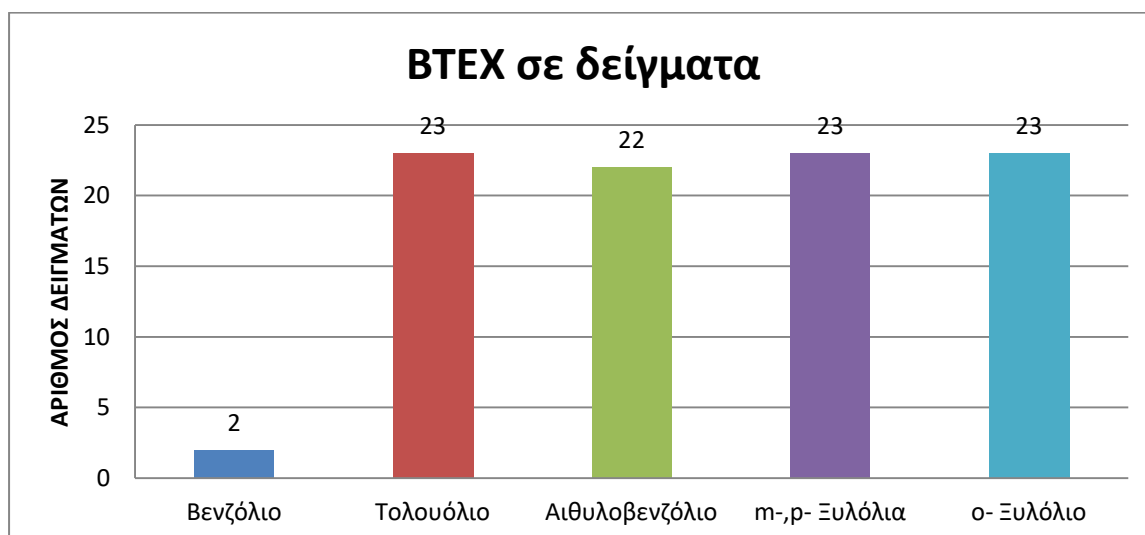
Τέλος, υπολογίστηκε η ποσοστιαία συχνότητα των ΠΑΥ ανάλογα με τον αριθμό δακτυλίων τους όπως φαίνεται και στο σχήμα 36.



Σχήμα 36: Ποσοστιαία συχνότητα των ΠΑΥ ανάλογα με τον αριθμό δακτυλίων τους

Όπως είναι εμφανές, για το σύνολο των δειγμάτων, η υψηλότερη συχνότητα ΠΑΥ είναι αυτή με τρεις δακτυλίους και άρα χαμηλού μοριακού βάρους. Ακολούθησαν οι ΠΑΥς με πέντε και τέσσερις δακτυλίους αντίστοιχα ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για τους ΠΑΥς με έξι και δύο δακτυλίους.

10.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΠΤΗΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ ΒΤΕΧ



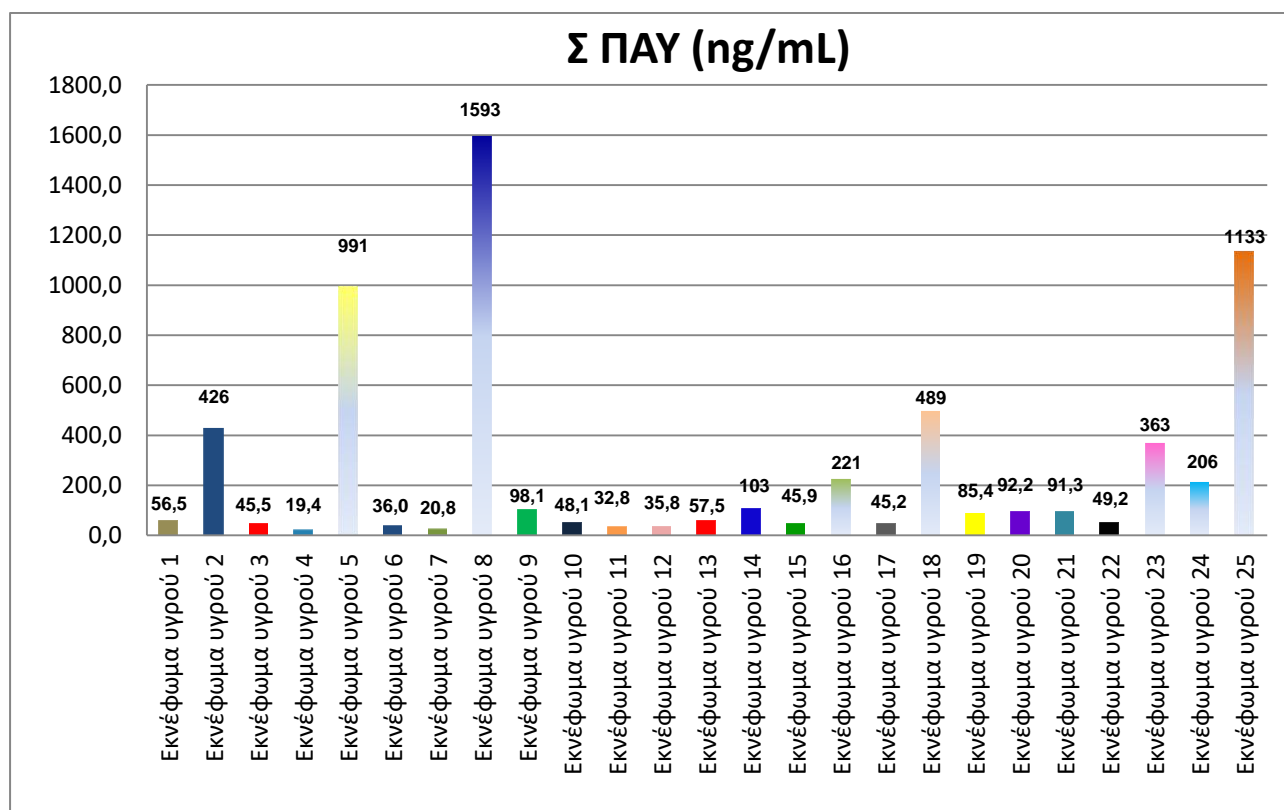
Σχήμα 37: Συχνότητα ΒΤΕΧ στην αέρια φάση των δειγμάτων

Από το παραπάνω σχήμα 37 είναι εμφανές ότι και στα 23 δείγματα βρέθηκαν τολουόλιο, m,p- ξυλόλια και ο-ξυλόλιο, ενώ σε 22 δείγματα βρέθηκε αιθυλοβενζόλιο. Στην αέρια φάση των δειγμάτων 16 και 21 βρέθηκε βενζόλιο, ενώ είναι σκόπιμο να αναφερθεί πως το βενζόλιο ανιχνεύτηκε αλλά δεν ποσοτικοποιήθηκε σε ακόμα επτά δείγματα.

10.2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΠΟΥ ΑΝΑΛΥΘΗΚΕ

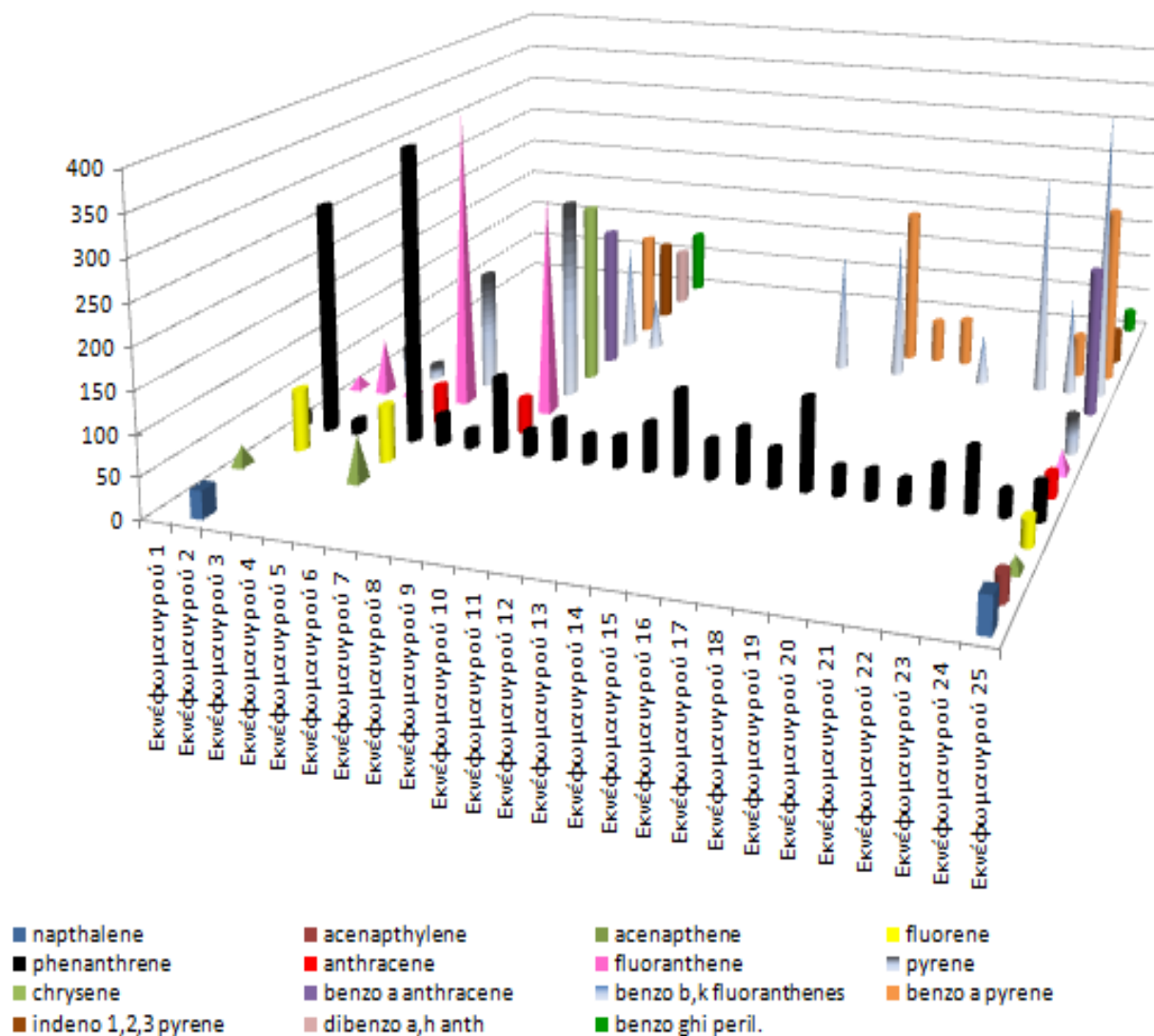
10.2.3.1 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Παρακάτω παρατίθενται δύο σχήματα (38, 39) που στο πρώτο παριστάνεται το άθροισμα όλων των ΠΑΥ ανά είδος δείγματος και στο δεύτερο σχήμα παρουσιάζονται και οι 15 ΠΑΥς ανά δείγμα.



Σχήμα 38: Άθροισμα συγκεντρώσεων των ΠΑΥ ανά είδος δείγματος

Από το παραπάνω σχήμα 38 παρατηρείται ότι την υψηλότερη συγκέντρωση στο άθροισμα όλων των ΠΑΥ την έχουν τα υγρά αναπλήρωσης: δείγμα 8 (άθροισμα ΠΑΥ 1593 ng/mL) , δείγμα 25 (άθροισμα ΠΑΥ 1133ng/mL), δείγμα 5 (άθροισμα ΠΑΥ 991ng/mL), δείγμα 18 (άθροισμα ΠΑΥ 489ng/mL), δείγμα 2 (άθροισμα ΠΑΥ 426ng/mL), δείγμα 23 (άθροισμα ΠΑΥ 363ng/mL), δείγμα 16 (άθροισμα ΠΑΥ 221ng/mL), δείγμα 24 (άθροισμα ΠΑΥ 206ng/mL).

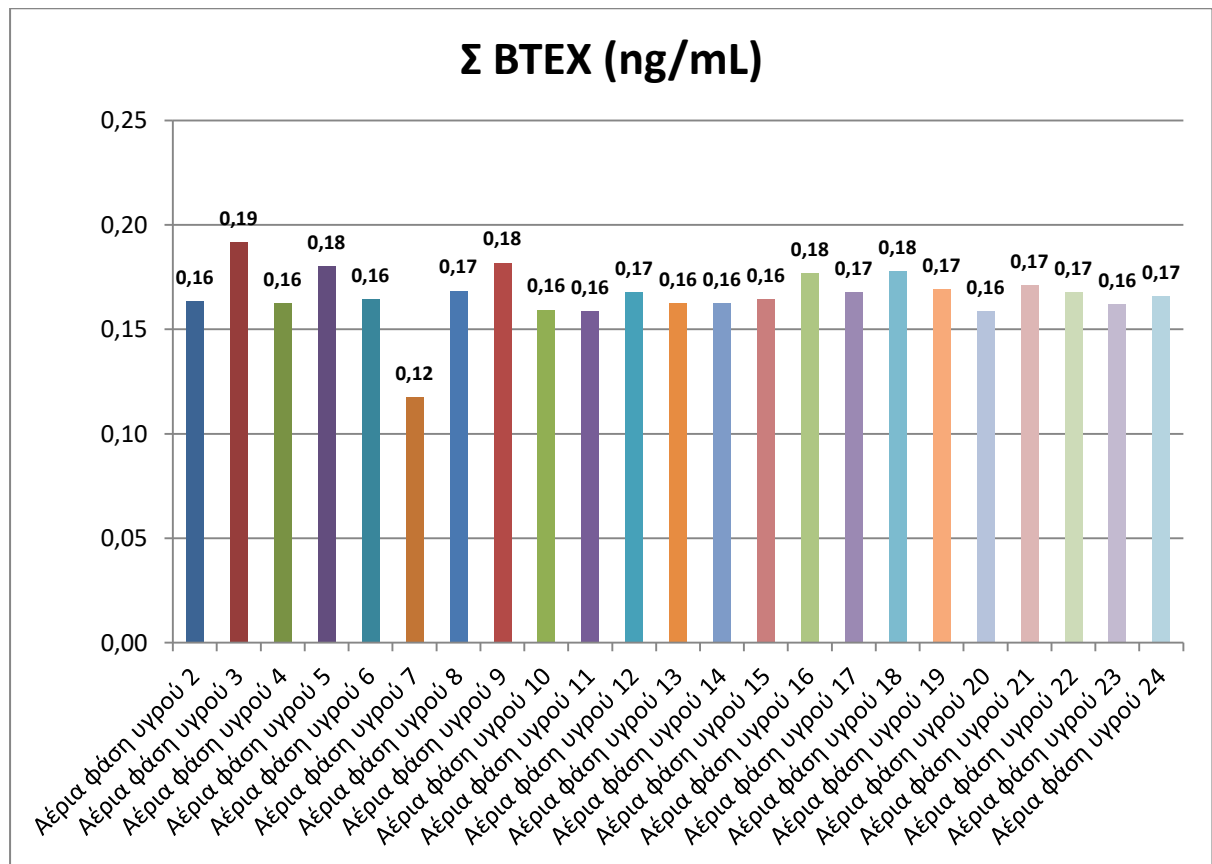


Σχήμα 39: Συγκέντρωση ΠΑΥ ανά είδος δείγματος

Από το παραπάνω σχήμα 39 διαφαίνεται ότι τα υγρά αναπλήρωσης στα οποία βρέθηκε ότι περιέχουν τρεις ή περισσότερους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στο εκνέφωμα τους είναι 8 στα 25. Συγκεκριμένα είναι τα κάτωθι δείγματα 1, 8, 25, 5, 18, 2, 24, 3. Από αυτά τα τέσσερα (δείγματα 8,25,18,24) σύμφωνα και με το σχήμα 35 περιέχουν βενζο[α]πυρένιο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

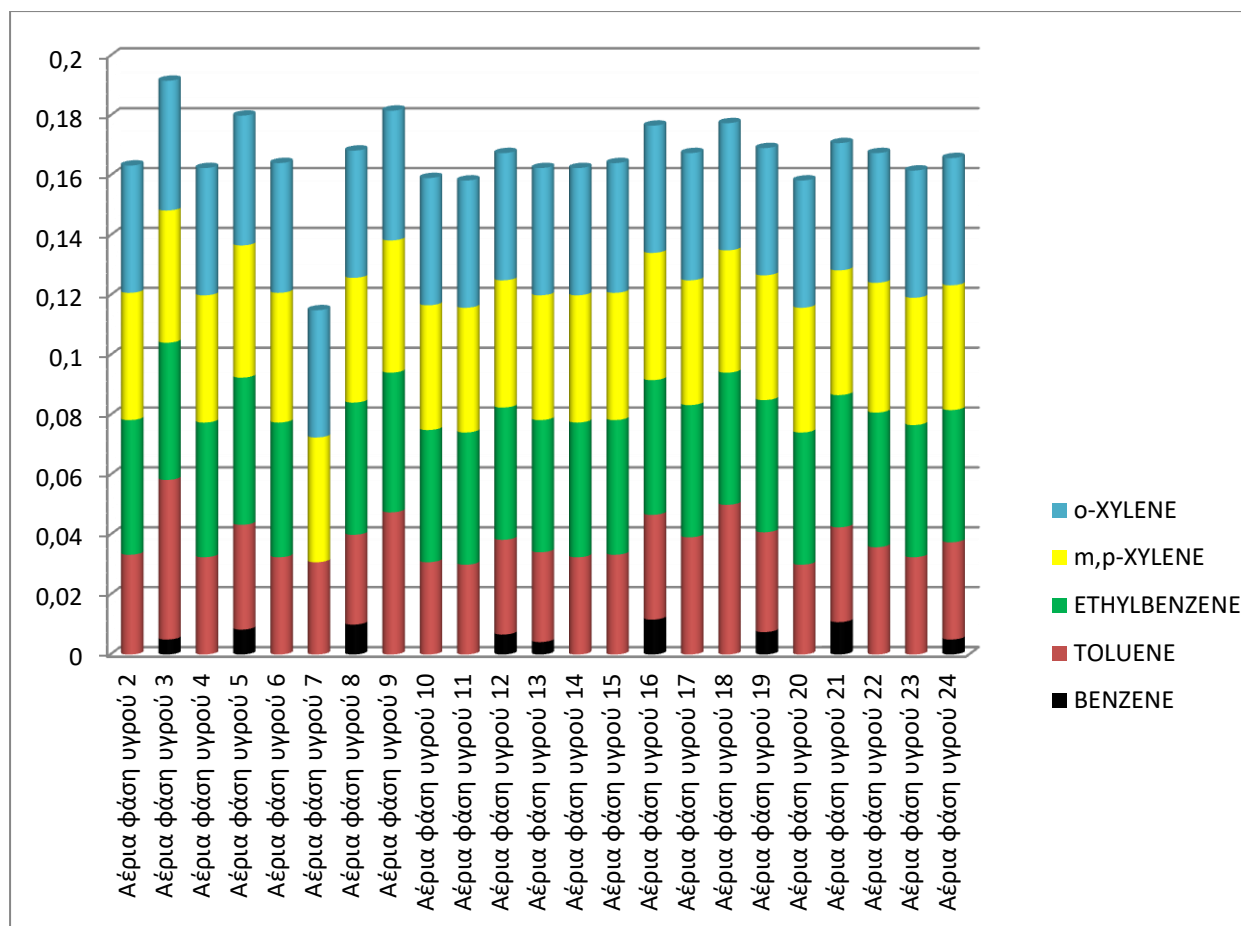
10.2.3.2 ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΤΕΧ

Παρακάτω παρατίθενται δύο σχήματα (40, 41) που στο πρώτο παριστάνεται το άθροισμα των πέντε ΒΤΕΧ ανά δείγμα και στο δεύτερο σχήμα παρουσιάζονται και οι πέντε ΒΤΕΧ ανά δείγμα.



Σχήμα 40: Άθροισμα συγκεντρώσεων των ΒΤΕΧ ανά είδος δείγματος

Από το παραπάνω σχήμα 40 παρατηρείται ότι το άθροισμα των ΒΤΕΧ σε όλα τα διαφορετικά υγρά που αναλύθηκαν είναι παρόμοιο. Βέβαια, την υψηλότερη συκέντρωση στο άθροισμα των ΒΤΕΧ στην αέρια φάση την έχουν τα κάτωθι έξι υγρά αναπλήρωσης δείγμα 5, δείγμα 18, δείγμα 9, δείγμα 16, δείγμα 22 και δείγμα 3. Είναι εύκολο να παρατηρηθεί ότι τρία από αυτά τα έξι υγρά αναπλήρωσης (δείγμα 5,18,16) που έχουν μεγάλο άθροισμα συγκεντρώσεων ΒΤΕΧ έχουν και υψηλό άθροισμα συγκεντρώσεων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθρακών όπως φαίνεται στο σχήμα 38. Ακόμα το δείγμα 7 έχει σαφώς το μικρότερο άθροισμα ΒΤΕΧ.

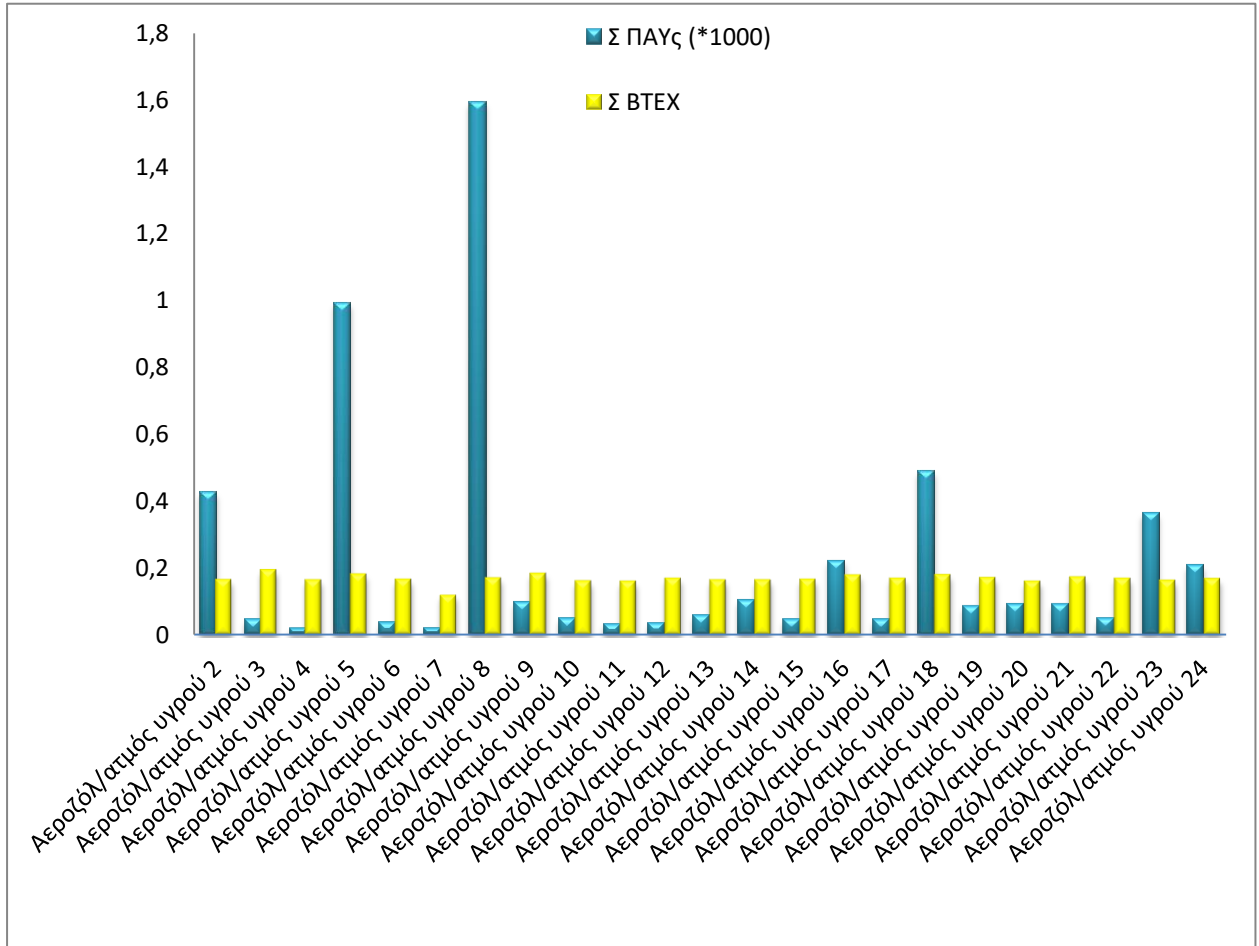


Σχήμα 41: Συγκέντρωση των BTEX ανά είδος δείγματος

Από το παραπάνω σχήμα 41 φαίνεται ότι στην αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου έχει ανιχνευτεί βενζόλιο σε 9 από τα 23 δείγματα, ενώ έχει ποσοτικοποιηθεί μόνο σε 2 δείγματα από αυτά το βενζόλιο. Τα δείγματα στα οποία δεν βρέθηκε βενζόλιο είναι τα: 2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 14, 15, 17, 18, 20, 22, 23.

10.2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΒΤΕΧ ΑΝΑ ΔΕΙΓΜΑ

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μαζί το άθροισμα των ΠΑΥ και ΒΤΕΧ ανά δείγμα.



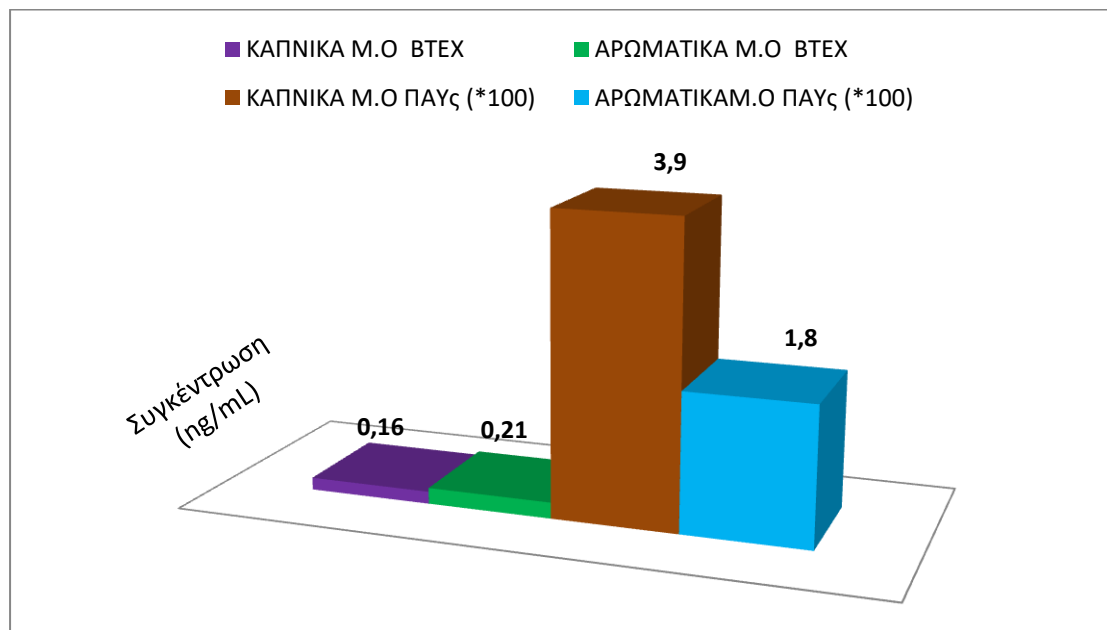
Σχήμα 42: Συγκέντρωση αθροίσματος ΠΑΥ και ΒΤΕΧ ανά είδος δείγματος

Στο παραπάνω σχήμα 42 φαίνεται το άθροισμα των ΠΑΥ καθώς και των ΒΤΕΧ ανά δείγμα. Παρατηρείται ότι δείγματα με αυξημένο άθροισμα ΠΑΥ έχουν και μεγάλη ποσότητα σε ΒΤΕΧ όπως στα δείγματα 8, 5, 18, 2, 23, 16, 24. Δεν ισχύει το αντίθετο, δηλαδή δείγματα με υψηλά ποσοστά ΒΤΕΧ μπορεί να έχουν χαμηλά ποσοστά από ΠΑΥς.

10.2.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΒΤΕΧ ΑΝΑ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΝΑΠΛΗΡΩΣΗΣ

Έγινε μία προσπάθεια σε αυτό το υποκεφάλαιο κατηγοριοποίησης των υγρών αναπλήρωσης βάσει της σύστασης τους αλλά και του τρόπου παρασκευής

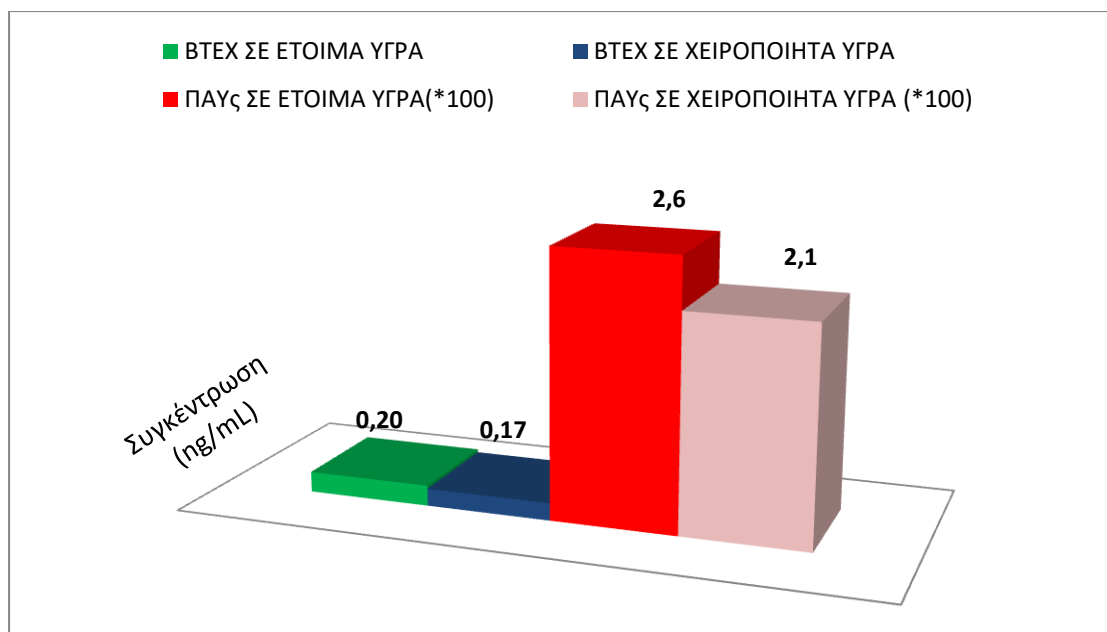
τους. Ακολούθως έγινε σύγκριση των ΠΑΥ και των ΒΤΕΧ που βρέθηκαν να περιέχονται.



Σχήμα 43: Μέσος όρος αθροίσματος ΠΑΥ και ΒΤΕΧ αρωματικών και καπνικών δειγμάτων

Από το σχήμα 43 παρατηρείται ότι ο μέσος όρος του αθροίσματος των ΠΑΥ σε καπνικά δείγματα είναι σχεδόν διπλάσιος απ'ότι σε αρωματικά δείγματα, ενώ ο μέσος όρος του αθροίσματος των ΒΤΕΧ στα αρωματικά δείγματα που αναλύθηκαν είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με τα καπνικά δείγματα.

Από το σχήμα 44 που ακολουθεί παρατηρείται ότι ο μέσος όρος του αθροίσματος των ΠΑΥ καθώς και των ΒΤΕΧ είναι μεγαλύτερος σε έτοιμα υγρά αναπλήρωσης παρά σε χειροποίητα υγρά αναπλήρωσης (υγρά αναπλήρωσης που πρέπει να τα φτιάξει ο ίδιος ο χρήστης αναμειγνύοντας αφού αραιώσει πρώτα το διάλυμα νικοτίνης με κάποιο διάλυμα γεύσης της αρεσκείας του).



Σχήμα 44: : Μέσος όρος αθροίσματος ΠΑΥ και ΒΤΕΧ ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης του υγρού αναπλήρωσης

10.3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΛΗΘΟΥΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΕΚΝΕΦΩΜΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΤΣΙΓΑΡΟΥ

Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 22-26) παρουσιάζονται οι διάφορες χημικές ενώσεις καθώς και η συχνότητα τους, που έχουν ανιχνευτεί στο εκνέφωμα του ηλεκτρονικού τσιγάρου (κλάσματα Α, Β, C) καθώς και στην αέρια φάση του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Διαπιστώνεται ότι πολλές ενώσεις όπως η βανιλίνη, η νικοτυρίνη, η ανεθόλη κ.α έχουν ανιχνευτεί τόσο στο εκνέφωμα όσο και στην αέρια φάση.

Πίνακας 22: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα Α)

ΚΛΑΣΜΑ Α (ΜΗ ΠΟΛΙΚΟ)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Dodecane	1
Anethole	1
Undecane, 6-cyclohexyl-	1
Tetradecane	1
Hexadecane	1
Nonadecane, 3-methyl-	1
Hexacosane	1

Πίνακας 23: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα Β)

ΚΛΑΣΜΑ Β	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	2
a-Terpineol	2
Pyridine, 2-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-	2
Oxiranecarboxylic acid, 3-methyl-3-phenyl-,ethyl ester	2
Ethyl Vanillin	2
Nicotyrine	2
14,17-Octadecadienoic acid, methyl ester	2
1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	2
4-carene	1
Dodecane	1
Carveol	1
Citral	1
Adamantane	1
5-[3-(4-Methoxyphenyl)oxaziridin-2-yl]pentan-1-ol	1
Benzaldehyde, 4-methoxy-	1
1,3-Dioxolane, 4-methyl-2-phenyl-	1
Anethole	1
Methyl anthranilate	1
2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-	1
Tetradecane	1
Vanillin	1
3,4-Dihydroxypropiophenone	1
Cinnamic acid, a-methyl-,ethyl ester	1
1,3-Dioxolane, 2-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-	1
Diethyl Phthalate	1
Dibutyl phthalate	1
Tributyl acetylcitrate	1
1-Dodecanol, 2-octyl-, acetate	1
Tetracosane	1
Octacosane	1
Tetratriacontane	1
Cholest-5-en-7-one, 3-(acetyloxy)-	1

Πίνακας 24: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα C)

ΚΛΑΣΜΑ C (ΠΟΛΙΚΟ)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Pyridine, 2-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)-	21
Nicotyrine	6
Glyceraldehyde	5
4H-Pyran-4-one, 2-ethyl-3-hydroxy-	4
Benzyl alcohol	3
Vanillin	3
2-(4-formyl-2-methoxy-phenoxy)-acetamide	3
Veratraldehyde propylene glycol acetal	3
1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	3
Ethyl vanillin	2
Tetrahydrofuran-2-one,3-[2-pentenyl]-4-methyl-	2
2-Butanone, 4-(4-hydroxyphenyl)-	2
Cetrimonium Bromide	2
Dibutyl Phthalate	2
Hexadecanoic acid, methyl ester	2
Methyl stearate	2
4-Hydroxy-2-methoxybenaldehyde	2
Dimethyl palmitate	1
2-(Methylthio)benzoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester	1
1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	1
Caffeine	1
Methyl 2-hydroxy-4-methoxybenzoate,trimethylsilyl ether	1
(3,4-Dimethyl-5-thioxo-1,5-dihydropyrrol-2-ylidene)	1
2-Ethylhexyl methyl isophthalate	1
2,3-Butanediol	1
3-Methylpyridazin-5-one	1
Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	1
Ethanol	1
Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	1
6-Nonen-1-ol (E)	1
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1
1-(Phenylsulfonylamino)-5-methyl-4,5,6,7(1H)-tetrahydro	1
Levomenthol	1
Maltol	1
Spiro[4.4]nonan-2-one	1
1,2,3- Propanetriol, 1-acetate	1
3-Pyridinepropanol	1

Πίνακας 25: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό του εκνεφώματος (κλάσμα C)

ΚΛΑΣΜΑ C (ΠΟΛΙΚΟ)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
3-Pyridinepropanol	1
5-Allyl-4-[1-(p-aminophenyl)ethylidenehydrazono	1
Chlorozotocin	1
4-Piperidinopyridine	1
3,4-Dihydro-2,7-dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidine	1
Glycerol 1,2-diacetate	1
Ethyl iso-allocholate	1
4-Hydroxy-2-methoxybenaldehyde	1
2-Butanone, 4-(4-methoxyphenyl)-	1
Fumaric acid, di(pent-4-en-2-yl) ester	1
1,3-Dioxolane, 2-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-	1
Pentanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	1
Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate	1
Milbemycin B, 6,28-anhydro-15-chloro-25-isopropyl	1
Benzeneacetic acid, 3,4-dimethoxy-, methyl ester	1
2-Isopropenyl-5-methylhex-4-enal	1
2H-Pyran-2-one, 6-heptyltetrahydro-	1
2-Butanone, 4-(4-hydroxyphenyl)-	1
Nicotinaldehyde 4-propyl-3-thiosemicarbazone	1
4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanone propylene glycol	1
1H-Indene-1,2-diol, 2,3-dihydro-	1
5-Allyl-4-[1-(p-aminophenyl)ethylidenehydrazono	1
Chlorozotocin	1
4-Piperidinopyridine	1
3,4-Dihydro-2,7-dimethylpyrimido[4,5-d]pyrimidine	1
Glycerol 1,2-diacetate	1
Ethyl iso-allocholate	1
4-Hydroxy-2-methoxybenaldehyde	1

Πίνακας 26: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Pyridine, 3- (1-methyl-2-pyrrolidinyl)	17
Nicotyrine	17
Vanillin	11
Butanoic acid,ethyl ester	10
s-Ethyl thiopropionate	10
Piperonal	6
3-Carene	6
Ethyl Vanillin	6
2(3H)-Furanone,5-hexyldihydro	6
1-Butanol,3-methyl-,acetate	5
l-Menthone	5
Anethole	5
Ionone	5
trans-3-Caren-2-ol	5
Carveol	5
Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)	4
Estragole	4
2(3H)Furanone,dihydro-5-pentyl	4
D-limonene	3
Terpinene	3
Cyclopentane,1-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)	3
α-Pinene	3
Citral	3
1,3 Dioxolan, 2-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-	3
4-Acetylpyrimidine	2
Eucalyptol	2
Bornanone	2
2,7-Diphenyl-1,6-dioxypyridazino	2
Cyclohexanone,5-methyl-2-(1-methylethyl)	2
Acetic acid, phenylmethyl ester	2
Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-	2
Pentanoic acid, pentyl ester	2
4H_Pyran-4-one, 2-ethyl-3-hydroxy	2
Benzaldehyde, 4methoxy	2
Isopentyl hexanoate	2
Triacetin	2

Πίνακας 27: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Oxiranecarboxylic acid,3-methyl-3-phenyl-,ethyl ester	2
Benzoic acid, 3-(1-methylethyl)-	2
1,3-Benzodioxole,5-(4-methyl-1,3-dioxolan-2yl)-	2
Triethyl citrate	2
2-Butanone,4-(4hydroxyphenyl)	2
4- Penten-2ol	1
Butanoic acid,2-methyl-,ethyl ester	1
7-Azabicyclo[4,2,0]octan-8-one	1
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	1
Butanoic acid,2-methyl-,ethyl ester	1
7-Azabicyclo[4,2,0]octan-8-one	1
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	1
pentane, 1-propoxy	1
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	1
Butanoic acid, 2-methylpropyl ester	1
4-Hexene-1-ol, acetate, (z)	1
Isobutyl isovalerate	1
Terpineol	1
1,2-Ethanediol, 1,2-diphenyl-	1
111-trichloro-4,4dimethyl 4vinylidisilethylene	1
Butanoic acid,3-methylbutyl ester	1
Butanoic acid,pentyl ester	1
Hexanoic acid,2-propenyl ester	1
Dodecanoic acid,tricosafuoro	1
2,4,6 Trimethylbenzyl alcohol	1
1,2-Dipropylcyclopropene	1
1-(3-Hydroxypropyl)-2-piperidone	1
3-Nonen-1-ol	1
DNPH	1
trans-Carane	1
Citronellyl butyrate	1
Amidinothiourea	1
Octanoic acid, ethyl ester	1
Methocarbamol	1
o-Trifluoroacetyl-isomentol	1
1,3-Dioxolane, 4-methyl-2-phenyl-	1
Nonanoic acid, ethyl ester	1
N-(bezylsulfinyl)morpholine	1
2-Pyrrolidinone	1
Tetrahydropyran Z-10-dodecenoate	1
Glycerol 1,2 -diacetate	1
2-Propenoic acid, 3-phenyl-,methyl ester	1
Heptanoic acid, 3methylbutyl ester	1
Linalyl acetate	1
1,4 Benzenediamine,N,N-bis(1-methylethyl)-	1
2-Bute-1-one,1-(2,6,6-trimethyl-1-cycloexen-1-yl)	1
2-Decenoic acid	1
2(3H)-Furanone,3-butyldihydro	1
1-Hexanamine, 3,5,5-trimethyl-	1
3-Methyl-4-phenylpyrazole	1
2H-Pyran-2-one,tetrahydro-6-pentyl	1

Πίνακας 28: Ανιχνευθείσες ενώσεις κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό της αέριας φάσης του ηλεκτρονικού τσιγάρου

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
Benzene, 1-ethenyl-4-nitro-	1
Indan, epoxide	1
3 phenyl-6-(4methoxyphenyl)4H-v-triazololo	1
3-Phenyl-2-propyn-1-ol	1
Dimexano	1
Citric acid	1
4methylamino-5amino-fluorene	1
Benzene, 1-ethoxy-4-methoxy-	1
Dodecalactone	1
2-(4-formyl-2-methoxy-phenoxy)-acetamide	1
2H-Pyran-2-one, 6-heptyltetrahydro-	1
3,4-Dihydroxypropiophenone	1
O-Acetylcitric acid triethyl ester	1
Benzamide, 2-methyl-N-benzyl-N-ethyl-	1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τελικά τι είναι το ηλεκτρονικό τσιγάρο; Νέα μόδα, εναλλακτικός τρόπος καπνίσματος, τρόπος διακοπής του καπνίσματος ή τίποτα απο τα παραπάνω; Μέχρι στιγμής λίγα είναι γνωστά για τις χημικές ενώσεις που περιέχονται στα υγρά αναπλήρωσης και ακόμα πιο λιγοστές είναι οι πληροφορίες που έχουμε για την χημική σύσταση της αέριας φάσης που απελευθερώνεται απο το ηλεκτρονικό τσιγάρο. Ακόμα δεν έχει τυποποιηθεί επίσημα ούτε η εισπνοή του χρήστη απο το ηλεκτρονικό τσιγάρο ούτε η δειγματοληψία, δηλαδή δεν υπάρχει ένα πρότυπο που μπορεί να ακολουθεί ενα εργαστήριο για την δειγματοληψία και ανάλυση των συστατικών του ηλεκτρονικού τσιγάρου. Έτσι, υπάρχουν έρευνες που τάσσονται υπέρ των ηλεκτρονικών τσιγάρων και υποστηρίζουν οτι είναι πιο <<υγιεινά>> απο τα συμβατικά ενώ άλλες έρευνες υποστηρίζουν οτι είναι πιο επιβλαβή απο τα συμβατικά τσιγάρα.

Στα υγρά αναπλήρωσης, πέρα απο τον έλεγχο που υπόκεινται μέχρι σήμερα, θα πρέπει να ελέγχονται και οι ατμοί τους που τελικά προσλαμβάνει ο χρήστης, αφού είναι γνωστό οτι δημιουργούνται και δευτερογενείς ενώσεις απο την θέρμανση των υγρών αναπλήρωσης.

Στην παρούσα εργασία διπλώματος ειδίκευσης μέσω μιας διάταξης που στήθηκε στο εργαστήριο και αναλύεται διεξοδικά στο κεφάλαιο 8 συμπυκνώθηκε ο ατμός απο διάφορα υγρά αναπλήρωσης και αναλύθηκε ο υγροποιημένος ατμός (εκνέφωμα) για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονανθρακες. Ακομα, μέσω της ίδιας διάταξης ενα άλλο μέρος του ατμού (η αέρια φάση) προσροφήθηκε σε προσροφητικά ενεργού άνθρακα και έγινε ανάλυση για πτητικές οργανικές ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια). Ακόμα έγινε ποιοτικός προσδιορισμός τόσο του εκνεφώματος όσο και της αέριας φάσης στα διάφορα υγρά αναπλήρωσης.

Τα ευρήματα απο την παρούσα εργασία που παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 10 κρίνονται ικανοποιητικά και προσφέρονται για περαιτέρω διερεύνηση και ανάλυση περισσότερων δειγμάτων υγρών αναπλήρωσης, ώστε οι τάσεις που διαφάνηκαν να γίνουν πιο ακριβείς.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
%Sr	(%) Relative Standard Deviation
IARC	International Agency for Research on Cancer
EPA	Environmental Protection Agency
VOCs	Volatile Organic Compounds
EI	Electron Impact Ionization
WHO	World Health Organisation
LOD	Limit of detection
SD	Standard Deviation
LOQ	Limit of Quantification
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
SIFT-MS	Selected ion flow tube mass spectrometry
SPME	Solid phase microextraction
GC- MS	Gas Chromatography- Mass Spectrometry
TOF	Time of flight
ECD	Electron capture dissociation
ITMS	Ion trap mass spectrometry
NMR	Nuclear magnetic resonance
HS/GC-MS	Headspace gas chromatography/mass spectrometry
TID	Thermionic detector
TCD	Thermal conductivity detector
PDA	Photodiode array detection
ESI	Electrospray ionization
ICP	Inductively Coupled Plasma
OES	Optical emission spectrometry
DAD	Diode array detector
GC-NPD	Gas chromatography-Nitrogen phosphorus detector

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A. Arnaout , H. Khashaba , T. Dobbs , F. Dewi , S. Pope-Jones, A. Sack, C. Estela, D. Nguyen-The Southwest UK Burns Network (SWUK) experience of electronic cigarette explosions and review of literature, *Burns*,vol. 43, no.4, 2017, pp. e1-e6.
2. S Lee, RA Grana, SA Glantz, Electronic cigarette use among Korean adolescents: a cross-sectional study of market penetration, dual use, and relationship to quit attempts and former smoking, *Journal of Adolescent Health*, vol. 54, no. 6, 2014, pp. 684-690.
3. <https://nicotinepolicy.net/documents/letters/MargaretChan.pdf> (Ιούλιος 2017).
4. <https://tobacco.ucsf.edu/sites/tobacco.ucsf.edu/files/u9/Chan-letter-June16%20PST%20FINAL%20with%20129%20sigs.pdf> (Ιούλιος 2017).
5. J.F. Etter, C. Bullen, Electronic cigarette: users profile, utilization, satisfaction and perceived efficacy, *Addiction*, vol. 106, no.11, 2011, pp. 2017–2028.
6. J.F. Bertholon, M.H. Becquemin, I. Annesi-Maesano, B. Dautzenberg- Electronic cigarettes: a short review, *Respiration*, vol. 86, no.5, 2013, pp. 433–438.
7. G. Jackson, R. T. Roberts and T. Wainwright- Mechanism of Beer Foam Stabilization by Propylene Glycol Alginate, *Journal of the institute of Brewing*, vol. 86, 1980, pp. 34-37.
8. J. Britton, C. Bates, K. Channer, L. Cuthberton, C.Godfrey, M.Jarvis, A. McNeill, *Nicotine addiction in Britain*, 1nd Edition, Royal College of Physicians, 2000.
9. Heeschen C, Jang JJ, Weis M, Pathak A, Kaji S, Hu RS, Tsao PS, Johnson FL, Cooke JP, Nicotine stimulates angiogenesis and promotes tumor growth and atherosclerosis, *Nature Medicine*, vol. 7, no. 7, 2001, pp.833-839.
10. Zhu SH, Sun JY, Bonnevie E, Cummins SE, Gamst A, Yin L, Lee M, Four hundred and sixty brands of e-cigarettes and counting: implications for product regulation, *American Journal of physiology*, vol.305, no.4, 2014, pp. H563-H574.
11. Joseph G. Allen, Skye S. Flanigan, Mallory LeBlanc, Jose Vallarino, Piers MacNaughton, James H. Stewart, and David C. Christiani, Flavoring Chemicals in E-Cigarettes: Diacetyl, 2,3-Pentanedione, and Acetoin in a Sample of 51 Products, Including Fruit-, Candy-, and Cocktail-Flavored E-Cigarettes, *Environmental Health Perspectives*, vol.124, 2016.
12. O. Geiss, I. Bianchi, F. Barahona, J. Barrero-Moreno-Characterisation of mainstream and passive vapours emitted by selected electronic cigarettes, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 218, no. 1, 2015, pp. 169–180.
13. Shulei Han PhD, Huan Chen PhD, Xiaotao Zhang PhD, Tong Liu BS, Ya'ning Fu PhD- Levels of Selected Groups of Compounds in Refill Solutions for Electronic Cigarettes, *Nicotine & Tobacco Research*, vol. 18, no. 5, 2015, pp.708-714.
14. Z. Feng, W. Hu, Y. Hu, M.S. Tang, Acrolein is a major cigarette-related lung cancer agent: preferential binding at p53 mutational hotspots and inhibition of

- DNA repair, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, no. 42, 2006, pp. 15404-15409.
15. Laugesen M., *Safety Report on the Ruyan e-cigarette Cartridge and Inhaled Aerosol*, Health New Zealand Ltd, 2008.
 16. Altkofer, Werner; Braune, Stefan; Ellendt, Kathi; Kettl-Grömminger, Margit; Steiner, Gabriele, Migration of nitrosamines from rubber products - are balloons and condoms harmful to the human health?, *Molecular Nutrition & Food Research*, vol. 49, no.3, 2005, pp.235-238.
 17. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Betel quid and areca nut chewing and some areca nut derived nitrosamines, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, vol. 85, 2004.
 18. Stepanov Irina, Joni Jensen, Dorothy Hatsukami, and Stephen S. Hecht, Tobacco-Specific Nitrosamines in New Tobacco Products, *Nicotine & Tobacco Research*, vol. 8, no.2, 2006, pp. 309-313.
 19. Ning Yan, Yanhua Liu, Daping Gong, Yongmei Du, Huaibao Zhang, Zhongfeng Zhang, Solanesol: a review of its resources, derivatives, bioactivities, medicinal applications, and biosynthesis, *Phytochemistry Reviews*, vol.14, 2015, pp. 403-417.
 20. Temperance R. Rowell, Robert Tarran Marsico, Will chronic e-cigarette use cause lung disease?, *Lung Institute and Department of Cell Biology & Physiology*, vol. 309, no. 12, 2015, L1398-L1409.
 21. Jason S. Herrington, Colton Myer, Electronic cigarette solution and resultant aerosol profiles, *Journal of Chromatography A*, vol. 1418, 2015, pp.192-199.
 22. Vasudha Bansal, Ki-Hyun Kim, Review on quantitation methods for hazardous pollutants released by e-cigarette (EC) smoking, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 78, 2016, pp. 120-130.
 23. Christopher Rawlinson, Stuart Martin, Justin Frosina, Chris Wright British, Chemical characterisation of aerosols emitted by electronic cigarettes using thermal desorption gas chromatography time of flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, vol. 1497, 2017, pp. 144-154.
 24. Wolfgang Schober, Katalin Szendrei, Wolfgang Matzena, Helga Osiander Fuchs, Dieter Heitmann, Thomas Schettgand, Rudolf A. Jörres e, Hermann Frommea, Use of electronic cigarettes (e-cigarettes) impairs indoor air quality and increases FeNO levels of e-cigarette consumers, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 217, no. 6, 2014, pp. 628-637.
 25. M. Williams, A. Villarreal, K. Bozhilov, S. Lin, P. Talbot, Metal and silicate particles including nanoparticles are present in electronic cigarette cartomizer fluid and aerosol, *Plos One*, vol. 8, no.3, 2013.
 26. Hutzler C, Paschke M, Kruschinski S, Henkler F, Hahn J, Luch A., Chemical hazards present in liquids and vapors of electronic cigarettes, *Archives of Toxicology*, vol. 88, no. 7, 2014, pp. 1295-308.
 27. S.W. Purkis, V. Troude, C.A. Hill, Effect of puffing intensity on cigarette smoke yields, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 66, no. 1, 2013, pp. 72-82.

28. K.-H. Kim, Mass change tracking approach as collection guidelines for aerosol and vapor samples released during e-cigarette smoking, *Analytical Methods*, 2016.
29. S. Marini, G. Buonanno, L. Stabile, G. Ficco, Short term effects of electronic and tobacco cigarettes on exhaled nitric oxide, *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol.278, 2014, pp. 9-15.
30. K.E. Farsalinos, G. Romagna, D. Tsiapras, S. Kyrzopoulos, V. Voudris, Evaluation of electronic cigarette use (vaping) topography and estimation of liquid consumption: implications for research protocol standards definition and for public health authorities' regulation, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 10, no. 6, 2013, pp. 2500-2514.
31. Pablo Olmedo, AnaNavas-Acien, CatherineHess, Stephanie Jarmul, Ana Rule, A direct method for e-cigarette aerosol sample collection, *Environmental Research*, vol. 149, 2016, pp. 151-156.
32. R. Papoušek, Z. Pataj, P. Novakova, K. Lemr, P. Bartak, Determination of acrylamide and acrolein in smoke from tobacco and E-cigarettes, *Chromatographia*, vol. 77, 2014, pp. 1145-1151.
33. G.M. Polzin, R.E. Kosa-Maines, D.L. Ashley, C.H. Watson, Analysis of volatile organic compounds in mainstream cigarette smoke, *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 4, 2007, pp.1297-1302.
34. Goniewicz ML, Knysak J, Gawron M, Kosmider L, Sobczak A, Kurek J, et al., Levels of selected carcinogens and toxicants in vapour from electronic cigarettes, *Tobacco Control*, vol. 23, no. 2, 2014, pp. 133-139.
35. M.L. Trehy, W. Ye, M.E. Hadwiger, T.W. Moore, T.W. Allgire, J.F.Woodruff, et al., Analysis of electronic cigarette cartridges, refill solutions, and smoke for nicotine and nicotine related impurities, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, vol. 34, no. 14, 2011, pp.1442-1458.
36. M.L. Goniewicz, L. Lee, Electronic cigarettes are a source of third hand exposure to nicotine, *Nicotine & Tobacco Research*, vol. 17, no. 2, 2014, pp. 256-258.
37. T. Schripp, D. Markewitz, E. Uhde, T. Salthammer, Does e-cigarette consumption cause passive vaping?, *Indoor Air*, vol. 23, 2013, pp. 25-31.
38. J. Czogala, M.L. Goniewicz, B. Fidelus, W. Zielinska-Danch, M.J. Travers, A.Sobczak, Secondhand exposure to vapors from electronic cigarettes, *Nicotine & Tobacco Research*, vol. 16, no. 6, 2014, pp. 655-662.
39. R.M. Pellegrino, B. Tinghino, G. Mangiaracina, A. Marani, M. Vitali, C. Protano, Electronic cigarettes: an evaluation of exposure to chemicals and fine particulate matter (PM), *Annali Di Igiene*, vol. 24, 2012, pp. 279-288.
40. M. Sleiman, H. Destailats, J.D. Smith, C.L. Liu, M. Ahmed, K.R. Wilson, Secondary organic aerosol formation from ozone-initiated reactions with nicotine and secondhand tobacco smoke, *Atmospheric Environment*, vol. 44, 2010, pp. 4191-4198.
41. H.J. Kim, H.S. Shin, Determination of tobacco specific nitrosamines in replacement liquids of electronic cigarettes by liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, vol. 1291, 2013, pp. 48-55.

42. J. Hahn, Y.B. Monakhova, J. Hengen, M. Kohl-Himmelseher, J. Schussler, J. Hahn, Electronic cigarettes: overview of chemical composition and exposure estimation, *Tobacco Induced Diseases*, vol. 12, no. 1, 2014, p. 23.
43. T.R. McAuley, P.K. Hopke, J. Zhao, S. Babaian, Comparison of the effects of e-cigarette vapor and cigarette smoke on indoor air quality, *Inhalation Toxicology*, vol. 24, no. 12, 2012, pp.850-857.
44. J.M. Cameron, D.N. Howell, J.R. White, D.M. Andrenyak, M.E. Layton, J.M. Roll, Variable and potentially fatal amounts of nicotine in e-cigarette nicotine solutions, *Tobacco Control*, vol. 23, no. 1, 2014, pp. 77-78.
45. K. Fujioka, T. Shibamoto, Determination of toxic carbonyl compounds in cigarette smoke, *Environmental Toxicology*, vol. 21, no. 1, 2006, pp.47-54.
46. Pitts J.C., and Finlayson-Pitt, B.J., *Chemistry of the Upper and the lower atmosphere*, Academic Press, 2000.
47. National Research Council, *Particulate Polycyclic Organic Matter*, National Academy Press, Washington DC, 1972.
48. Yusa V., Quintas G., Pardo O., Pastor A., and de la Guardia M., Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta*, vol. 69, 2006, pp. 807-815.
49. Fetzer J.C., *The chemistry and analysis of the large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, 2000.
50. WHO/ICPS, *Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*, Environmental Health Criteria 202, Geneva, 1998.
51. Σπαράς, Ι.Ε., *Μελέτη της κατανομής Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα του λεκανοπεδίου Αττικής*, Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
52. Liu L., Liu Y., Lin J., Tang N., Hayakawa K. and Maeda T. J., Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates: a review, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19, 2007, pp. 1-11.
53. Mitchell, R.B., Lessons from international oil pollution, *Environment*, vol. 37, no. 4, 1995.
54. Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazuree M.A. and Cass G.R., Sources of fine organic aerosol, 2 Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environmental Science Technology*, vol. 27, no. 4, 1993, pp. 636-651.
55. Βύρας Λ. Γ., *Παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής Αθηνών από Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες*. Διδακτορική διατριβή, , Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1989.
56. Li C.S, Ro Y.S., Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei, *Atmospheric Environment*, vol. 34, 2000, pp. 611-620
57. Lau C, Fiedler H, Hutzinger O, Schwind KH and Hosseinpour J., Levels of selected organic compounds in materials for candle production and human

- exposure to candle emissions, *Chemosphere*, vol. 34, no. 5-7, 1997, pp. 1623-1630.
58. Li A, Schoonover T.M and Vincent N.M, Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area homes: concentrations and influencing factors , *Atmospheric Environment*, vol. 39, 2005, pp. 3491-3501.
 59. Ikarashi Y, Kaniwa M.A and Tsuchiya T., Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated woods made and procurable in Japan, *Chemosphere* vol. 60, no. 9, 2005, pp. 1279-1287.
 60. Menzie CA, Potocki BB, Santodonato J., Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environmental Science and Technology*, vol. 26, no. 7, 1992, pp. 1278-1284.
 61. Polycyclic aromatic hydrocarbons In: *Air quality guidelines for Europe*, 2nd ed. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2000.
 62. Anderson K.E, Kadlubar F.F, Kulldorff M., Harnack L., Gross M.,Lang , P., Barber C., Rothman N. and Sinha R., Dietary intake of heterocyclic amines and benzo[a] pyrene: associations with pancreatic cancer, *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, vol. 14, no. 9, 2005, pp. 2261-2265.
 63. Βαλαβανίδης Α., *Βασικές αρχές περιβαλλοντικής χημείας, οικοτοξικολογίας και εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2000.
 64. WHO, *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*, Denmark Copenhagen, 2010.
 65. Kotin P., Falk H.L.and Busser R., Distribution, retention and elimination of C14-3,4-benzpyrene after administration to mice and rats, *Journal of the National Cancer Institute*, vol. 23, no. 3, 1959, pp. 541-555.
 66. Technical factsheet on: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Washington - DC: US *Environmental Protection Agency*, 2006.
 67. Cok I., Mazmanci B., Mazmanci A.M., Turgut C., Henkelmann B., Schramm K.W., Analysis of human milk to asses exposure to PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the vicinity Meditteranean city Mersin, *Environmental International*, vol. 40, 2012, pp. 63-69.
 68. Sims P., Grover P.L., Epoxides in polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism and carcinogenesis, *Advances in Cancer Research*, vol. 20, 1974, pp. 165-274.
 69. Conney A.H., Induction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons: G. H. A. Clowes Memorial Lecture, *Cancer Research*, vol. 42, no. 12, 1982, pp. 4875-4917.
 70. Pope C.A. 3rd, Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thruston G.D., Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution, *JAMA*, vol. 287, no. 9, 2002, pp. 1132-1141.
 71. Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P., Van der Brandt P.A., Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study, *Lancet*, vol. 360, no. 9341, 2002, pp. 1203-1209.

72. Harrison R.M., Smith D.J.T., Kibble A.J., What is responsible for the carcinogenicity of PM_{2.5}, *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 61, 2004, pp. 799-805.
73. Cordier S., Monfort C., Filippini G., Preston-Martin S., Lubin F., Mueller B.A., Holly E. A., Peris-Bonet R., McCredie M., Little J., Arslan A. Parental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and the risk of childhood brain tumors: The SEARCH International Childhood Brain Tumor Study, *American Journal of Epidemiology*, vol. 159, no. 12, 2004, pp. 1109-1116.
74. Bocskay K.A., Deliang T., Orjuela M.A., Liu X., Warburton D.P., Perera F.P., Chromosomal Aberrations in Cord Blood Are Associated with Prenatal Exposure to Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention*, vol. 14, no. 2, 2005, pp. 506-511.
75. Α. Μολογούση, *Δειγματοληψία και προσδιορισμός πτητικών οργανικών ενώσεων σε δείγματα αέρα*, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010.
76. Κ. Σολδάτος, *Προσδιορισμός των πτητικών οργανικών ενώσεων BTEX σε εσωτερικούς χώρους στάθμευσης αυτοκινήτων και βενζινοπωλεία*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2001.
77. Seong Kwang Lim, Han Seung Shin, Kyung Sil Yoon, Seung Jun Kwack, Yoon Mi Um, Ji Hyeon Hyeon, Hyo Min Kwak, Ji Yun Kim, Tae Hyung Kim, Yeon Joo Kim, Tae Hyun Roh, Duck Soo Lim, Min Kyung Shin, Seul Min Choi, Hyung Sik Kim, Byung-Mu Lee, Risk Assessment of Volatile Organic Compounds Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) in Consumer Products, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, vol. 77, no. 22-24, 2014.
78. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2002.
79. McNair, H.M., Miller, J.M., *Basic Gas Chromatography*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2009.
80. Hoffmann, E., Stroobant, V., *Mass Spectrometry*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, 2007.
81. Jennings, W., Mittlefehdt, E., Stremple, P., *Analytical Gas Chromatography*, 2nd Edition, Academic Press, 1997.
82. Fowles, I.A., *Gas Chromatography*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 1995
83. Blau, K., Halket, J., *Handbook of Derivatives for Chromatography*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 1993.
84. Χατζηγιάννου, Θ.Π., Κουππάρης, Μ.Α., *Ενόργανη Ανάλυση*, ΕΚΠΑ, 2000.
85. Smith, R.M., *Understanding Mass Spectra*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2004.
86. Koppmann, R., *Volatile organic compounds in the atmosphere*, 1st Edition, Blackwell Publishing, 2007.
87. Davis, R., Frearson, M., *Mass Spectrometry, Analytical Chemistry by Open Learning*, John Wiley & Sons, New York 1987.
88. Kitson, F.G., Larsen, B.S., McEwen, C.N., *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Academic Press, 1996.

89. Harvey R.G, *Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity*, 1nd Edition, Cambridge University Press, 1991.