

*Małgorzata Kucharska**Wiktor Wesołowski**Sławomir Czerczak**Renata Soćko*

BADANIE SKŁADU PŁYNÓW DO E-PAPIEROSÓW – DEKLARACJE PRODUCENTA A STAN RZECZYWISTY W WYBRANEJ SERII WYROBÓW

TESTING OF THE COMPOSITION OF E-CIGARETTE LIQUIDS – MANUFACTURER-DECLARED VS. TRUE CONTENTS IN A SELECTED SERIES OF PRODUCTS

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego / Department of Chemical Hazard

STRESZCZENIE

Wstęp: E-papierosy są obecnie powszechnie używane, a ich sprzedaż corocznie znacząco rośnie. Jednocześnie w Polsce brakuje szczegółowych przepisów prawnych regulujących sprzedaż tych wyrobów. Brakuje też informacji, jakie zagrożenia e-papierosy stwarzają dla użytkowników i osób postronnych – biernych palaczy. Celem badania było określenie składu jakościowego płynów do e-papierosów, które jest niezbędnym elementem działań regulujących dystrybucję takich papierosów. **Materiał i metody:** W badaniu opracowano metodę oznaczania składu jakościowego płynów do e-papierosów i zastosowano chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (gas chromatography with mass spectrometry – GC-MS). Wykonano badania 50 próbek płynów różniących się zawartością nikotyny i składników smakowo-zapachowych. Wyniki badań skonfrontowano z informacjami zamieszczonymi przez producenta na opakowaniu produktu. **Wyniki:** Zastosowana metoda oznaczania jakościowego pozwoliła zidentyfikować główne składniki płynów do e-papierosów, którymi są nikotyna i glikol propylenowy. Ten ostatni składnik występował we wszystkich płynach, ponieważ jest rozpuszczalnikiem głównego komponentu, którym jest nikotyna, i składników smakowo-zapachowych. W analizowanych próbkach płynu do e-papierosów stwierdzono zgodność zawartości nikotyny i glikolu propylenowego z informacją podaną przez producenta, natomiast informacje były niezgodne w przypadku substancji smakowo-zapachowych. **Wnioski:** Nieprawdziwe informacje dotyczące substancji smakowo-zapachowych stosowanych przez producenta w płynie e-papierosów mogą stwarzać zagrożenie dla użytkowników e-papierosów, szczególnie osób ze skłonnością do alergii. Stwierdzona w badanych próbkach płynu obecność związków z grupy nienasyconych alkoholi alifatycznych i aldehydów, niestabilnych w podwyższonej temperaturze, może być niebezpieczna dla palącego – bardziej niż związki wyjściowe (np. akroleina). W związku z tym istotne jest wprowadzenie w Polsce regulacji prawnych dotyczących e-papierosów. Med. Pr. 2016;67(2):239–253

Słowa kluczowe: klasyfikacja, nikotyna, e-papierosy, glikol propylenowy, substancje zapachowe i smakowe, analiza GC-MS

ABSTRACT

Background: Electronic cigarettes are currently in common use. However, in Poland there is no specific legislation governing the sale of these products. At the same time, no information has been made public about the hazards e-cigarettes pose to the users and bystanders – passive smokers. The aim of the study was to determine the qualitative composition of the analyzed liquid, which is an essential element of regulating the distribution of such cigarettes. **Material and Methods:** Under this study the method for determining the composition of e-cigarette liquids was developed. This method employs gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). Levels of nicotine and flavoring components were determined in 50 e-liquid samples. The results were compared with the information provided by the manufacturer on the packaging. **Results:** The applied method of qualitative determination helped to identify the main ingredients, such as nicotine and propylene glycol (PG). Propylene glycol was found to be present in all liquids, because it was used as the solvent for nicotine and flavors. There was a good agreement between the declared and the determined content of nicotine in the analyzed samples. The agreement was considerably poorer for the remaining e-liquid ingredients, mainly flavors. **Conclusions:** There was no agreement between the flavor substances specified by the manufacturer and aroma identified in the e-cigarette liquid, which may pose a risk to users of e-cigarettes, particularly those susceptible to allergies. Several unsaturated aliphatic alcohols and aldehydes found to be present in the liquids, unstable at elevated temperatures, may be more harmful to the smoker than the original compounds. Therefore, it is essential to implement in Poland the legal provisions regarding e-cigarettes. Med Pr 2016;67(2):239–253

Key words: classification, nicotine, electronic cigarettes, propylene glycol, substances of flavors and aroma, GC-MS analysis

Autor do korespondencji / Corresponding author: Wiktor Wesołowski, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: wwesolow@imp.lodz.pl

Nadesłano: 2 września 2015, zatwierdzono: 9 lutego 2016

WSTĘP

E-papierosy pojawiły się na polskim rynku ok. 2006 r. [1]. Od tego czasu stają się coraz bardziej popularne – szacuje się, że obecnie używa ich już 1,2 mln Polaków [2]. Na ich używanie zdecydowało się wiele osób wcześniej palących tradycyjne papierosy. Chętnie sięgają po nie także nastolatki, głównie dlatego, że zapach e-papierosów jest znacznie mniej wyczuwalny niż zapach papierosów tradycyjnych.

W Polsce nie ma szczegółowych regulacji prawnych, którym podlegają tego typu wyroby. Obrót e-papierosami nie podlega Ustawie z dnia 9 listopada 1955 r. o ochronie zdrowia przed następstwami używania tytoniu i wyrobów tytoniowych [3] ani Ustawie z dnia 29 lipca 2005 r. o przeciwdziałaniu narkomanii [4]. W rozumieniu ostatniej wymienionej ustawy płyny do e-papierosów nie zawierają bowiem substancji stosowanych jako środek odurzający lub substancja psychotropowa. Jednocześnie – mimo że przez wielu dystrybutorów e-papierosy reklamowane są jako terapia antynikotynowa – nie ma wymogu zgłaszania ich do Urzędu Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Preparatów Biobójczych [1]. Jediną regulacją, która może być odniesiona do płynów do e-papierosów, jest Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [5] w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin.

Nieliczne wprowadzane w Polsce ograniczenia to stosowany przez sprzedawców zakaz sprzedaży osobom niepełnoletnim, który spotkał się ze skargami klientów do rzeczników konsumentów [6], oraz zakaz używania e-papierosów w środkach komunikacji miejskiej ustanowiony przez niektóre samorządy (np. trójmiejski) [2], co użytkownicy kwestionowali ze względu na brak podstaw prawnych.

W związku z dużą popularnością e-papierosów niezbędne stają się kompleksowe badania oceniające bezpieczeństwo ich używania, szczególnie dotyczące składu płynów stosowanych w e-papierosach do inhalacji. Zgodnie z informacjami załączanymi przez producentów do płynów do e-papierosów ich podstawowymi składnikami są: glikol propylenowy i/lub gliceryna, nikotyna (0–3,6%) i dodatki smakowo-zapachowe. Jednocześnie skład i stężenie składników płynów do e-papierosów dostępnych na rynku znacząco różnią się między sobą. Istnieje więc konieczność przeprowadzenia badań analitycznych mających na celu dokładne zbadanie ilościowego i jakościowego składu płynu do e-papierosów różnych marek. Badanie to staje się

jeszcze ważniejsze z powodu pojawiania się na rynku kolejnych płynów do e-papierosów i częstego nieujawniania ich pełnego składu przez producentów.

Producenci, chcąc zapewnić komfort użytkowania i efektywność dozowania nikotyny w e-papierosach, rywalizują w tworzeniu ich nowych modeli, których modyfikacja techniczna może zmieniać skład chemiczny aerozolu. Znajomość składu chemicznego płynu do e-papierosów oraz aerozolu wdychanego i wydychanego pozwoliłaby określić przypuszczalne skutki toksyczne u palaczy czynnych i biernych papierosów elektronicznych.

Z danych literaturowych wynika, że użytkownicy e-papierosów zgłaszali bóle i zawroty głowy, migrenę, otępienie przechodzące w sennność oraz uczucie podrażnienia błony śluzowej jamy ustnej, gardła i oczu. Wśród poważniejszych skutków należy wymienić zapalenie płuc, zastoinową niewydolność serca, zaburzenia funkcjonowania układu oddechowego, a także problemy ze wzrokiem [7].

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań

Przebadano 50 próbek płynów do e-papierosów 6 marek. Rzeczywisty producent płynów nie jest znany, ponieważ na wszystkich ulotkach informacyjnych podany jest ten sam dystrybutor w Polsce, a jeśli podany jest kraj pochodzenia, są nim Chiny. Płyny do badań zostały zakupione przez autorów niniejszej publikacji w różnych, ogólnodostępnych punktach sprzedaży. Badania nie zostały zlecane ani nie były sponsorowane przez żadną firmę.

Tabela 1. Zawartość nikotyny w badanych próbkach płynów do e-papierosów
Table 1. The content of nicotine in the analyzed samples of e-cigarette fluids

| Zawartość nikotyny Nicotine content [mg/ml] | Próbki Samples (N = 50) [n] |
|---|--------------------------------------|
| 0 | 3 |
| 6 | 4 |
| 9 | 1 |
| 11 | 17 |
| 12 | 1 |
| 14 | 1 |
| 18 | 13 |
| 24 | 7 |
| 25 | 3 |

Tabela 2. Dodatki smakowo-zapachowe w badanych próbkach płynów do e-papierosów
Table 2. Flavoring additives in the analyzed samples of e-cigarette fluids

| Kategoria Category | Dodatek smakowo-zapachowy Flavoring additive |
|-----------------------------|---|
| Owocowe / Fruity | fresh watermelon, black currant, forest berries, cherry, grape, red pomegranate, Polish apple, exotic, intense mango tango, Italian tutti frutti, New Zealand peach, sunny banana, brzoskwinia, cytryna, malina, mango, truskawka, tropikalny, orzech laskowy |
| Inne / Other | raspberry mint, strawberry mint, cool mint, menthol, vanilla, vanilla kiss, cappuccino, natural green tea, English black tea, whisky |
| Tytoniowe / Tabacco | black tobacco, colonial tobacco, camel, carmen, mild black, sahara |
| Nieokreślone / Indetermined | kszywho liquid, mocny buch, red boll |

Do badania wybierano płyny o różnej deklarowanej przez producentów zawartości nikotyny (0–25 mg/ml) (tab. 1) i zróżnicowanym składzie smakowo-zapachowym (tab. 2).

Zbadane próbki są roztworami nikotyny i składników smakowo-zapachowych w glikolu propylenowym, dlatego za najlepszą metodę ich oznaczania autorzy niniejszej publikacji uznali chromatografię gazową ze spektrometrią mas (gas chromatography with mass spectrometry – GC-MS). Taką metodę sugerują też autorzy innych badań [8]. Ze względu na stężenie nikotyny i lepkość roztworu próbki przed wstrzyknięciem do chromatografu gazowego były rozcieńczane dichlorometanem (czystość 99,8%, prod. POCH, Polska). Uznano, że 100-krotne rozcieńczenie jest optymalne do analizy z użyciem GC-MS, dlatego analizowano 10 µl badanego płynu rozcieńczonego w 1 ml dichlorometanu.

Aparatura analityczna

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (MSD) i komorą nastrzykową typu split/splitless oraz polarną kolumnę chromatograficzną typu HP-INNOWAX. Warunki rozdzielania chromatograficznego dobierano tak, żeby uzyskać jak najlepsze rozdzielanie pików analizowanych substancji od glikolu propylenowego i dichlorometanu (tab. 3). Zasada oznaczenia polega na porównaniu widma mas zarejestrowanego piku chromatograficznego ze wzorcowym widmem mas znajdującym się we wzorcowej bibliotece widm NIST2011 z suplementem z 2013 r. Badania wykonano zgodnie z obowiązującą w Zakładzie Bezpieczeństwa Chemicznego Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi akredytowaną procedurą badawczą.

Tabela 3. Warunki pracy chromatografu gazowego ze spektrometrem mas zastosowane w badaniu próbek płynów do e-papierosów
Table 3. Working conditions of gas chromatography with mass spectrometry applied in the study of samples of e-cigarette fluids

| Warunki pracy Working conditions | Wartości Values |
|--|----------------------------|
| Kolumna / Column | polarna / polar HP-INNOWAX |
| długość / length | 60 m |
| średnica wewnętrzna / inner diameter | 0,25 mm |
| grubość filmu fazy stacjonarnej / thickness of the stationary phase film | 0,5 µm |
| Chromatograf gazowy / Gas chromatography | |
| komora nastrzykowa / injection port | bez podziału / splitless |
| objętość próbki / injection volume | 1 µl |
| temperatura dozownika / inlet temperature | 250°C |
| temperatura pieca / oven temperature | programowana / programmed |
| izoterma początkowa / initial temperature | 45°C (2,25 min) |
| narost temperatury / ramp temperature | 20°C/min → 180°C (48 min) |

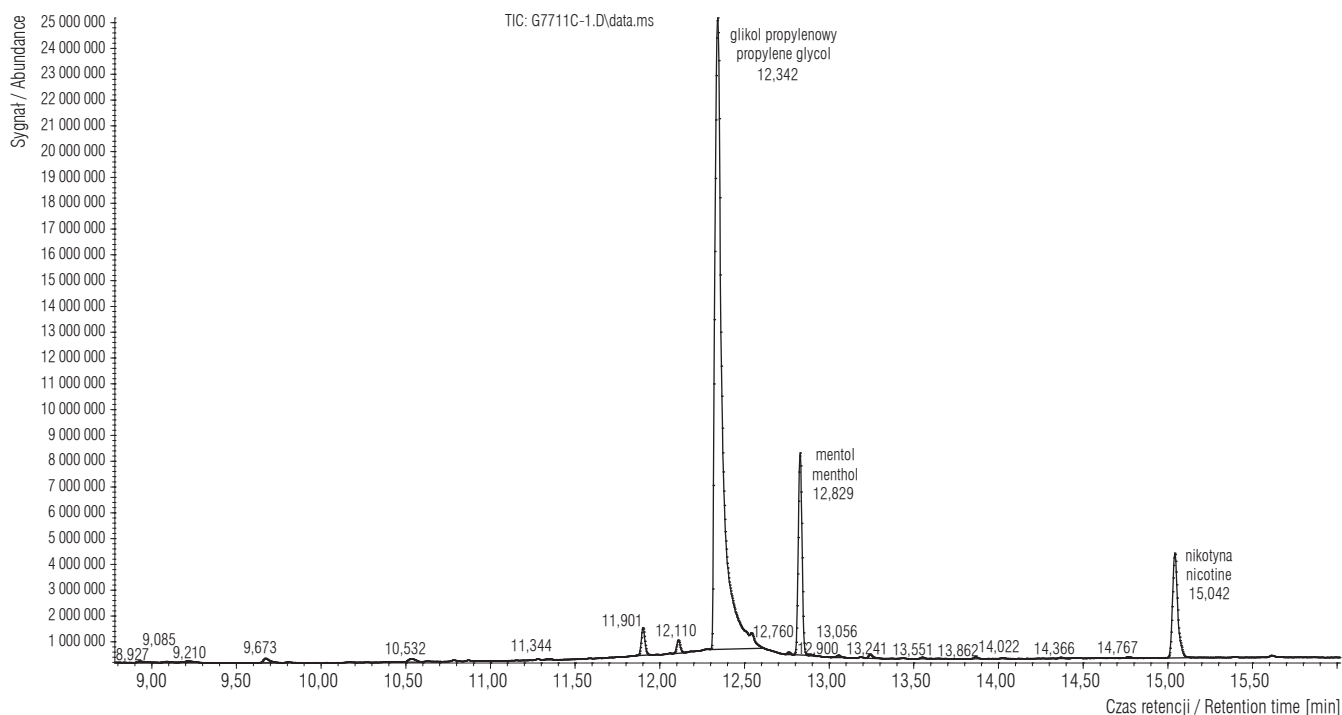
Tabela 3. Warunki pracy chromatografu gazowego ze spektrometrem mas zastosowane w badaniu próbek płynów do e-papierosów – cd.
Table 3. Working conditions of gas chromatography with mass spectrometry applied in the study of samples of e-cigarette fluids – cont.

| Warunki pracy Working conditions | Wartości Values |
|---|---|
| Chromatograf gazowy cd. / Gas chromatography cont. | |
| ciśnienie gazu nośnego (hel) / pressure of the carrier gas (helium) | regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu / / adjusted automatically in the constant flow mode – 30 cm/s |
| całkowity czas analizy / total analysis time | 60 min |
| Detektor mas / Mass detector | |
| temperatura linii transferowej / transfer line temperature | 240°C |
| temperatura źródła jonów / source temperature | 230°C |
| rodzaj jonizacji / ionization mode | EI – jonizacja elektronami / electron ionization |
| energia jonizacji / ionization energy | 70 eV |
| rejestrwane jony / registered ions | dodatnie / positive |
| tryb pracy detektora / acquisition mode | scan |
| rejestrwane masy / registered mass | 10–250 Da |

WYNIKI BADAŃ

Uzyskane chromatogramy analizowanych próbek były podobne ze względu na dominującą w nich zawartość glikolu propylenowego. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rycinie 1. Większość analiz wykona-

no w trybie wycinania głównego składnika. Odbywa się to poprzez wyłączenie pracy detektora mas na czas przejścia substancji będącej w dużym nadmiarze, czyli mogącej uszkodzić źródło jonów. W badaniu skupiono się na analizie identyfikacyjnej substancji rozpuszczonych w glikolu propylenowym.



Czas retencji / Retention time (RT): RT 12,342 – glikol propylenowy / propylene glycol, RT 12,829 – mentol / menthol, RT 15,042 – nikotyna / nicotine.

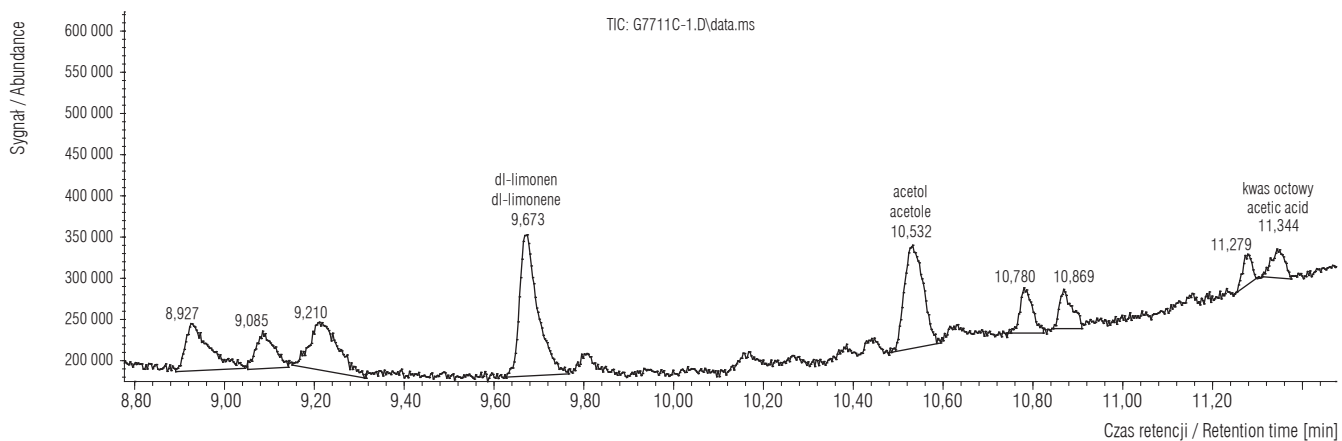
Ryc. 1. Przykładowy chromatogram próbki (G7711) płynu do e-papierosów o smaku mentolowym zawierającej 18 mg/ml nikotyny
Fig. 1. An example of the chromatogram of the e-cigarette fluid sample (G7711) with the menthol flavor containing 18 mg/ml nicotine

Pozostałe substancje pozostające w ilościach śladowych przedstawiono na rycinach 2–4, które są fragmentami chromatografu przedstawionymi na rycinie 1.

Na rycinie 5. przedstawiono chromatogramy próbek płynów o różnej deklarowanej zawartości nikotynej – próbki beznikotynowej (G7715), „Light” o zawar-

tości 11 mg/ml (G718), „Medium” – 14 mg/ml (G7720) i „Strong” – 18 mg/ml (G7719).

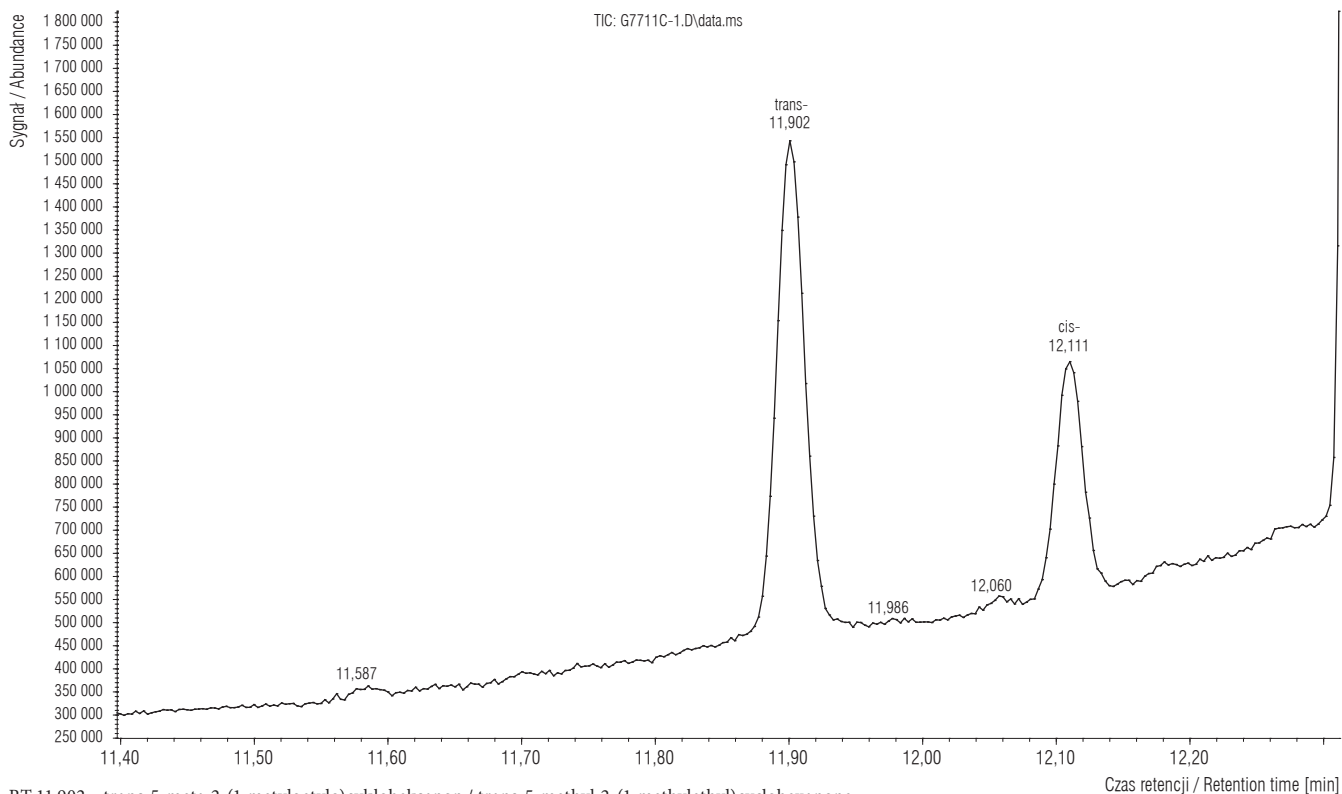
W składzie badanych próbek poza głównymi składnikami – tj. glikolem propylenowym i nikotyną – stwierdzono obecność od kilku do nawet kilkadziesiątu substancji. Najczęściej były to związki po-



RT 9,673 – dl-limonen / dl-limonene, RT 10,532 – acetol (1-hydroksy-2-propanon) / acetole (1-hydroksypropan-2-one), RT 11,344 – kwas octowy / acetic acid.

Ryc. 2. Fragment chromatogramu próbki (G7711) płynu do e-papierosów w czasie retencji 8,80–11,40 min

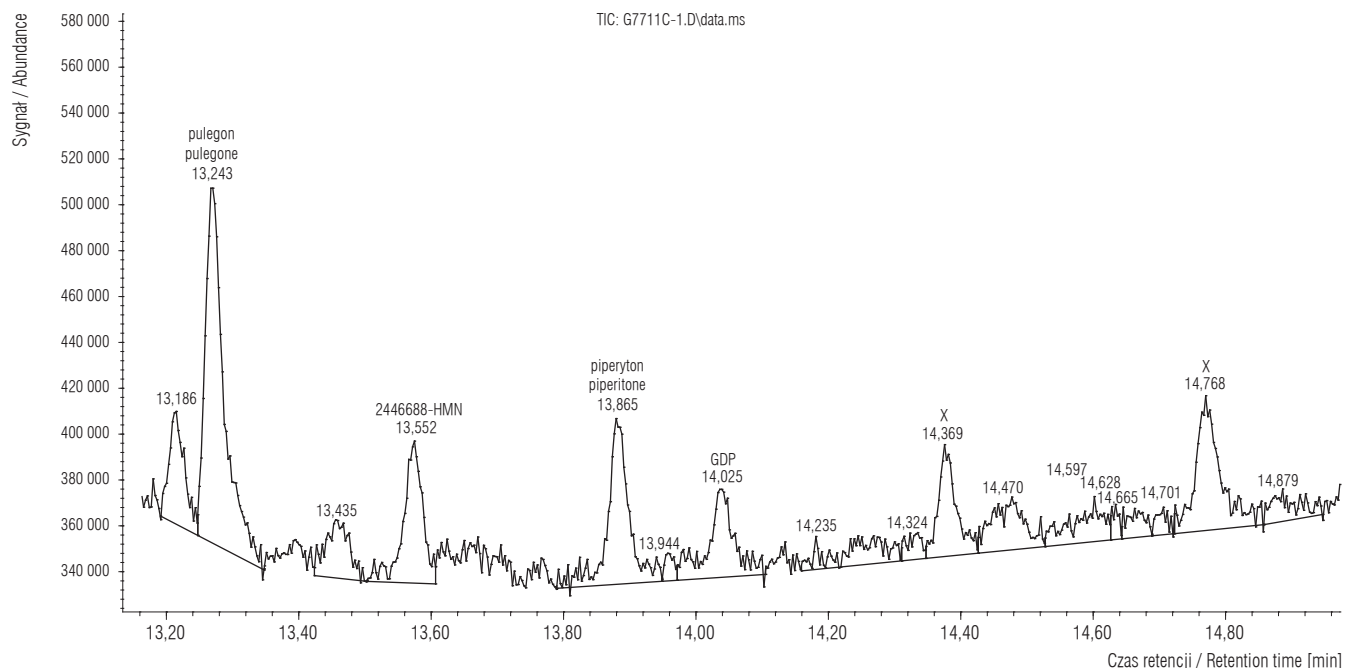
Fig. 2. A part of the chromatogram of the e-cigarette fluid sample (G7711) in retention time: 8.80–11.40 min



RT 11,902 – trans-5-meta-2-(1-metyloetylo)cykloheksanon / trans-5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone,
RT 12,111 – cis-5-meta-2-(1-metyloetylo)cykloheksanon / cis-5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone.

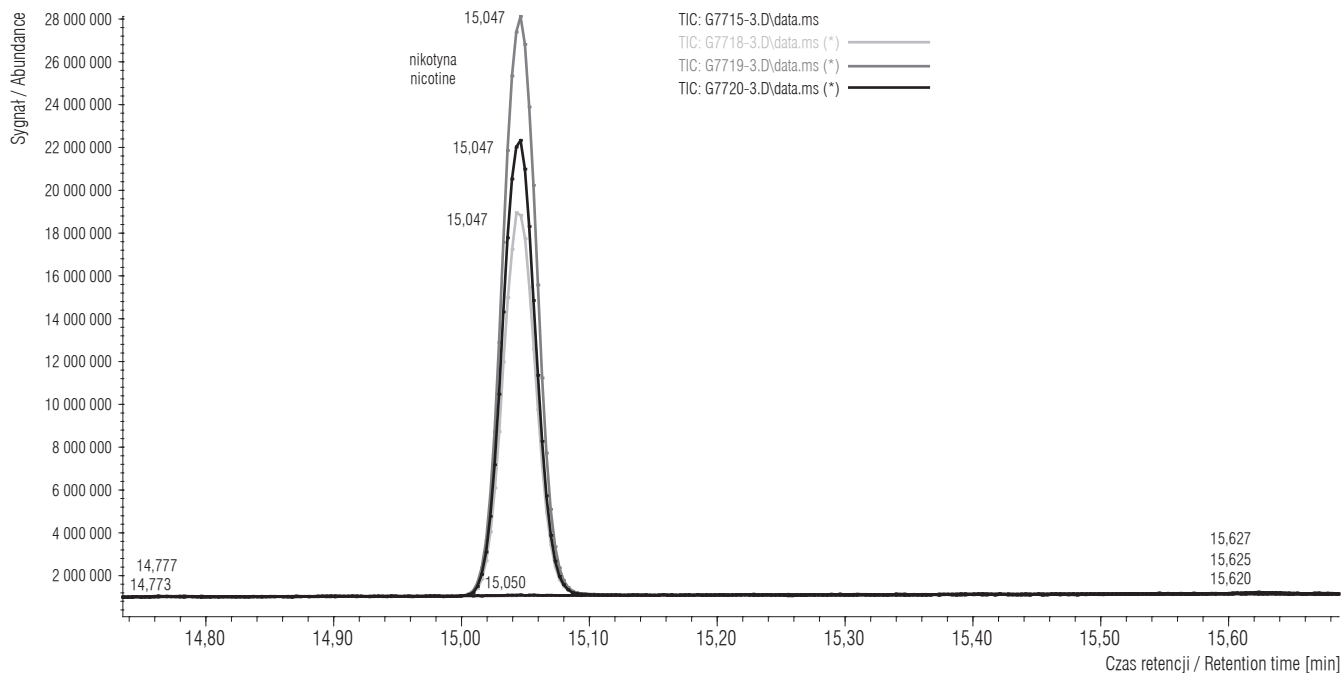
Ryc. 3. Fragment chromatogramu próbki (G7711) płynu do e-papierosów w czasie retencji 11,40–12,30 min

Fig. 3. A part of the chromatogram of the e-cigarette fluid sample (G7711) in retention time: 11.40–12.30 min



RT 13,243 – pulegon / pulegone, RT 13,552 – 2,4,4,6,6,8,8-heksametylonon / 2,4,4,6,6,8,8-hexamethylnonane (2446688-HMN), RT 13,865 – piperyton / piperitone, RT 14,025 – glikol dipropylenowy / dipropylene glycole (GDP).

Ryc. 4. Fragment chromatogramu próbki (G7711) płynu do e-papierosów w czasie retencji 13,15–14,90 min
Fig. 4. A part of the chromatogram of the e-cigarette fluid sample (G7711) in retention time: 13.15–14.90 min



Ryc. 5. Chromatogramy próbek (G7715, G7718, G7719, G7720) płynu do e-papierosów o różnej zawartości nikotyny
Fig. 5. Chromatograms of the e-cigarette fluid samples (G7715, G7718, G7719, G7720) containing different amounts of nicotine

chodzące z naturalnych mieszanin zapachowych i syntetyczne substancje zapachowe, jednak nie da się wykluczyć, że niektóre z wykrytych substancji są produktami reakcji glikolu propylenowego i gliceryny

(i innych alifatycznych związków hydroksylowych) ze związkami karbonyłowymi z grupy substancji zapachowych. Łącznie wykryto ponad 100 substancji (tab. 4).

Tabela 4. Substancje zidentyfikowane w badanych próbkach płynów do e-papierosów
Table 4. Substances identified in the analyzed samples of e-cigarette fluids

| Lp. No. | RT [min] | Nazwa substancji (systematyczna i handlowa) Substance name (systematic and trade mark) | CAS | Próbki Samples (N = 50) [n] |
|---------|----------|---|-------------|-----------------------------|
| 1 | 12,35 | glikol propylenowy / propylene glycol | 57-55-6 | 50 |
| 2 | 15,04 | (S)-3-(1-metylo-2-pirolidinylo)pirydyna (nikotyna) / (S)-3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)pyridine (nicotine) | 54-11-5 | 47 |
| 3 | 9,06 | 3-penten-2-ol / 3-Penten-2-ol | 1569-50-2 | 40 |
| 4 | 12,73 | 3,6,9-trioksoundekano-1,11-diol (tetraetylenoglikol) / 3,6,9-trioxaundecane-1,11-diol (tetraethylene glycol) | 112-60-7 | 37 |
| 5 | 16,14 | 2-etylo-3-hydroksy-4H-piran-4-on (etylomaltol) / 2-ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-one (ethyl maltol) | 4940-11-8 | 28 |
| 6 | 7,89 | butylan etylu (maślan etylu) / ethyl butanoate (ethyl butyrate) | 105-54-4 | 22 |
| 7 | 11,35 | kwasy octowy / acetic acid | 64-19-7 | 18 |
| 8 | 14,64 | alkohol benzylowy (fenylometanol) / benzyl alcohol (phenylmethanol) | 100-51-6 | 18 |
| 9 | 8,11 | toluen / toluene | 108-88-3 | 17 |
| 10 | 10,88 | (Z)-3-heksen-1-ol / Z-3-hexenol (leaf alcohol) | 928-96-1 | 17 |
| 11 | 12,17 | 1-acetoksy-2-propanol / 1-acetoxy-2-propanol | 999023-91-7 | 17 |
| 12 | 9,62 | 1-metylo-4-(1-metyloetenyl)cykloheksen (limonen) / 1-methyl-4-(1-methylethenyl)cyclohexene (limonene) | 138-86-3 | 12 |
| 13 | 12,74 | 2,4,6-trimetylo-1,3,5-trioksocykloheksan (paraldehyd) / 2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxacyclohexane (paraldehyde) | 123-63-7 | 12 |
| 14 | 26,46 | aldehyd 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy (wanilina) / 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanilline) | 121-33-5 | 11 |
| 15 | 10,58 | heksan-1-ol / 1-hexanol | 111-27-3 | 9 |
| 16 | 14,37 | 4-[2,6,6-trimetylo-1(lub 2)-cykloheksen-1-yl]-3-buten-1-on (β -damascenon) / 4-[2,6,6-trimethyl-1(or 2)-cyclohexen-1-yl]-3-buten-1-one (β -damascone) | 85949-43-5 | 9 |
| 17 | 16,02 | trioctan glicerolu (triacetyna) / glycerol triacetate (triacetin) | 102-76-1 | 9 |
| 18 | 10,06 | octan 1-heksylu / 1-hexyl acetate | 142-92-7 | 8 |
| 19 | 11,01 | cykloheksanol / cyclohexanol | 108-93-0 | 8 |
| 20 | 12,83 | (1 α ,2 β ,5 α)-5-metylo-2-(1-metyloetylo)cykloheksanol (mentol) / (1 α ,2 β ,5 α)-5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanol (menthol) | 89-78-1 | 8 |
| 21 | 10,01 | butanian izopentylowy (maślan izoamyłowy) / isopentyl butanoate (isoamyl butyrate) | 106-27-4 | 7 |
| 22 | 10,82 | 2,6-dimetylo-5-heptenal (melonal) / 2,6-dimethyl-5-heptenal (melonal) | 106-72-9 | 7 |
| 23 | 11,31 | 2-etylo-3-metylopirazyne / 2-ethyl-3-methylpyrazine | 15707-23-0 | 7 |
| 24 | 14,44 | 1-[1-metylo-2-(2-propenyloksy)etoksy]propan-2-ol / 1-[1-methyl-2-(2-propenyloxy)ethoxy]-2-propanol | 55956-25-7 | 7 |
| 25 | 19,45 | 5-heptyldihydro-2(3H)-furanon (γ -undekanolid, lakton brzoskwiński) / 5-heptyldihydro-2(3H)-furanone (γ -undecanolide, peach lactone) | 104-67-6 | 7 |
| 26 | 8,21 | ester etylowy kwasu 3-metylobutanowego (izowalerian etylu) / 3-methylbutanoic acid ethyl ester (ethyl isovalerate) | 108-64-5 | 6 |
| 27 | 8,74 | octan izoamyłowy / isoamyl acetate | 123-92-2 | 6 |
| 28 | 11,52 | ester (Z)-3-heksenylowy kwasu butanowego (maślan cis-3-heksenylu) / (Z)-3-hexenyl ester butanoic acid (cis-3-hexenyl butyrate) | 16491-36-4 | 6 |
| 29 | 11,89 | (2S,5R)-2-izopropyl-5-metylocykloheksanon (L-menton) / (2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexanone (L-menthone) | 14073-97-3 | 6 |

Tabela 4. Substancje zidentyfikowane w badanych próbkach płynów do e-papierosów – cd.
Table 4. Substances identified in the analyzed samples of e-cigarette fluids – cont.

| Lp. No. | RT [min] | Nazwa substancji (systematyczna i handlowa) Substance name (systematic and trade mark) | CAS | Próbki Samples (N = 50) [n] |
|---------|----------|---|---------------------------------|-----------------------------|
| 30 | 12,11 | trans-5-metylo-2-(1-metyloetylo)cykloheksanon (menton) / trans-5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone (menthone) | 89-80-5 | 6 |
| 31 | 13,59 | octan benzylu / benzyl acetate | 140-11-4 | 6 |
| 32 | 14,31 | 2-hydroksy-1-metylocyklopenten-3-on (lakton klonowy) / 2-hydroxy-1-methylcyclopenten-3-one (maple lactone) | 80-71-7 | 6 |
| 33 | 16,91 | 3-fenylpropionian metylu (cynamonian metylu) / methyl 3-phenylpropenoate (methyl cinnamate) | 103-26-4 | 6 |
| 34 | 17,79 | 5-heksylotetrahydro-2-furanon (dekanolakton) / 5-hexyltetrahydro-2-furanone (decanolactone) | 706-14-9 | 6 |
| 35 | 7,86 | 2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hepta-2-en ((-)- α -pinen) lub (1S)-2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hepta-2-en (1S- α -pinene) / 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene ((-)- α -pinene) or (1S)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene (1S- α -pinene) | 80-56-8 lub / / or 7785-26-4 | 5 |
| 36 | 9,12 | 2-metylo-6-metyleno-2,7-oktadien (β -myrcen) / 2-methyl-6-methylene-2,7-octadiene (β -myrcene) | 123-35-3 | 5 |
| 37 | 9,39 | alkohol izoamylowy / isoamylalcohol | 123-51-3 | 5 |
| 38 | 9,73 | heksanian etylu (kapronian etylu) / ethyl hexanoate (ethyl caproate) | 123-66-0 | 5 |
| 39 | 9,75 | 1,8-cineol (izocineol) / 1,8-cineole (isocineole) | 470-82-6 | 5 |
| 40 | 10,24 | p-cymen / p-cymene | 99-87-6 | 5 |
| 41 | 10,54 | heptanian etylu (olej winny, olej winogronowy, olej koniakowy) / ethyl heptanoate (wine oil / grape oil / cognac oil) | 106-30-9 | 5 |
| 42 | 11,36 | 1H-indol / 1H-indole | 120-72-9 | 5 |
| 43 | 11,49 | etylokarbaminian etylu / ethyl ethylcarbamate | 623-78-9 | 5 |
| 44 | 11,97 | 3,7-dimetylo-1,6-oktadien-3-ol (linalool) / 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol (linalool) | 78-70-6 | 5 |
| 45 | 13,00 | 2-acetylopirazyna / 2-acetylpyrazine | 22047-25-2 | 5 |
| 46 | 15,41 | (E)-4-(2,6,6-trimetylo-1-cykloheksen-1-yl)-3-buten-2-on (β -jonon) / (E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one (β -ionone) | 79-77-6 | 5 |
| 47 | 8,06 | 2-metylomaślan etylu / ethyl 2-methylbutyrate | 7452-79-1 | 4 |
| 48 | 10,23 | 3-metylomaślan izopentylu (izowalerian izoamylu, olej jabłkowy) / isopentyl 3-methylbutyrate (iso-amyl isovalerate / apple oil) | 659-70-1 | 4 |
| 49 | 10,34 | 1-metylo-4-(1-metyloetylo)-1,3-cykloheksadien (α -terpinen) / 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene (α -terpinene) | 99-86-5 | 4 |
| 50 | 13,25 | (R)-5-metylo-2-(1-metyloetylideno)cykloheksanon (pulegon) / (R)-5-methyl-2-(1-methylethylidene)cyclohexanone (pulegone) | 89-82-7 | 4 |
| 51 | 13,85 | 2-metylo-5-izopropenylo-2-cykloheksenon (carvol) / 2-methyl-5-isopropenyl-2-cyclohexenone (carvol) | 99-49-0 | 4 |
| 52 | 14,11 | (E)-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol (trans-geraniol) / (E)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (trans-geraniol) | 106-24-1 | 4 |
| 53 | 14,61 | 4-metylo-2-fenyl-1,3-dioksolan / 4-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolane | 2568-25-4 | 4 |
| 54 | 16,78 | ester etylowy kwasu 3-metylo-3-fenyloglicydowego (aldehyd truskawkowy) / 3-methyl-3-phenylglycidic acid ethyl ester (strawberry aldehyde) | 77-83-8 | 4 |
| 55 | 10,67 | 6-metylo-5-hepten-2-on / 6-methyl-5-hepten-2-one | 110-93-0 | 3 |
| 56 | 10,87 | 3-oktanol / 3-octanol | 589-98-0 | 3 |
| 57 | 11,43 | acetal glikolu propylenowego 2-heksenal / 2-hexenal propylene glycol acetal | - | 3 |

Tabela 4. Substancje zidentyfikowane w badanych próbkach płynów do e-papierosów – cd.
Table 4. Substances identified in the analyzed samples of e-cigarette fluids – cont.

| Lp. No. | RT [min] | Nazwa substancji (systematyczna i handlowa) Substance name (systematic and trade mark) | CAS | Próbki Samples (N = 50) [n] |
|---------|----------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| 58 | 13,04 | 5-metylo-2-(1-metyloetylo)-cykloheksanol (mentol) lub 2-Izopropyl-5-metylocykloheksanol ((+)-izomentol) / 5-methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanol (menthol) or 2-isopropyl-5-methylcyclohexanol ((+)-isomenthol) | 1490-04-6 / / 23283-97-8 | 3 |
| 59 | 13,26 | (S)- $\alpha,\alpha,4$ -trimetylo-3-cyklohekseno-1-metanol (terpineol) / (S)- $\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol (terpineol) | 98-55-5 | 3 |
| 60 | 13,88 | 1-(1,5-dimetylo-4-heksenylo)-4-metylobenzen (α -kurkuma) / 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene (α -curcumen) | 644-30-4 | 3 |
| 61 | 14,06 | kwasy heptanowy / heptanoic acid | 111-14-8 | 3 |
| 62 | 15,53 | 3-metylo-2-(cis-2-penten-1-ylo)-2-cyklopenten-1-on (cis-jasmon) / 3-methyl-2-(cis-2-penten-1-yl)-2-cyclopenten-1-one (cis-jasmon) | 488-10-8 | 3 |
| 63 | 35,38 | 2-metoksy-4-(4-metylo-1,3-dioksolan-2-ylo)fenol (acetal PG waniliny) / 2-methoxy-4-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenol (vanillin PG acetal) | 68527-74-2 | 3 |
| 64 | 8,26 | octan n-butylu / n-butyl acetate | 123-86-4 | 2 |
| 65 | 8,38 | 2,2-dimetyl-3-metylenebicyclo[2.2.1]heptane (kamfen) / 2,2-dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane (camphene) | 79-92-5 | 2 |
| 66 | 8,82 | (1S)-6,6-dimetylo-2-metylenobicyklo[3.1.1]heptan ((-)- β -pinen) / (1S)-6,6-dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane ((-)- β -pinene) | 18172-67-3 | 2 |
| 67 | 8,88 | 4-metyleno-1-(1-metyloetylo)bicyklo[3.1.0]heksan (sabinen) / 4-methylene-1-(1-methylethyl)bicyclo[3.1.0]hexane (sabinene) | 3387-41-5 | 2 |
| 68 | 9,40 | 1-metylo-4-(1-metyloetylo)-7-oksabicyklo[2.2.1]heptan (izocineol) / 1-methyl-4-(1-methylethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]heptane (isocineole) | 470-67-7 | 2 |
| 69 | 10,62 | ester etylowy kwasu 2-hydroksypropanowego (mleczan etylu) / 2-hydroxypropanoic acid ethyl ester (ethyl lactate) | 97-64-3 | 2 |
| 70 | 12,87 | 2-acetylopirydyna / 2-acetylpyridine | 1122-62-9 | 2 |
| 71 | 13,53 | octan (E)-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol (octan geranylu) / (E)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol acetate (geranyl acetate) | 105-87-3 | 2 |
| 72 | 13,57 | 3,7-dimetylo-2,6-oktadienal (cytral) / 3,7-dimethyl-2,6-octadienal (citral) | 5392-40-5 | 2 |
| 73 | 13,82 | cis-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol (nerol) / cis-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (nerol) | 106-25-2 | 2 |
| 74 | 14,28 | eter etylowy glikolu dietylowego / diethylene glycol ethyl ether | 111-90-0 | 2 |
| 75 | 14,68 | kwasy trans-2-metylo-2-pentenowy / trans-2-methyl-2-pentenoic acid | 16957-70-3 | 2 |
| 76 | 15,66 | 3-hydroksy-2-metylo-4H-piran-4-on (maltol) / 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one (maltol) | 118-71-8 | 2 |
| 77 | 16,36 | glikol trietylenowy / triethylene glycol | 112-27-6 | 2 |
| 78 | 16,64 | 3-fenyl-2-propenal (aldehyd cynamonowy) / 3-phenyl-2-propenal (cinnamaldehyde) | 104-55-2 | 2 |
| 79 | 18,08 | 1,4,7,10,13,16-heksaoksycyklooktadecan / 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane | 17455-13-9 | 2 |
| 80 | 19,01 | 3-(3,4-dihydro-2H-pirol-5-yl)pirydyna (miosmina) / 3-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridine (myosmine) | 532-12-7 | 2 |
| 81 | 19,16 | o-aminobenzoatan metylu / methyl o-aminobenzoate | 134-20-3 | 2 |
| 82 | 19,38 | 1,3-benzodioksol-5-karboksyaldehyd (piperonal) / 1,3-benzodioxole-5-carboxaldehyde (piperonal) | 120-57-0 | 2 |
| 83 | 22,49 | cytrynian etylu / ethyl citrate | 077-93-0 | 2 |

Tabela 4. Substancje zidentyfikowane w badanych próbkach płynów do e-papierosów – cd.
Table 4. Substances identified in the analyzed samples of e-cigarette fluids – cont.

| Lp. No. | RT [min] | Nazwa substancji (systematyczna i handlowa) Substance name (systematic and trade mark) | CAS | Próbki Samples (N = 50) [n] |
|---------|----------|---|------------|-----------------------------|
| 84 | 29,23 | benzoesan benzylu / benzyl benzoate | 120-51-4 | 2 |
| 85 | 8,29 | alkohol izobutyloowy / isobutyl alcohol | 78-83-1 | 1 |
| 86 | 8,73 | octan 2-metylobutyłu / 2-methylbutyl acetate | 624-41-9 | 1 |
| 87 | 8,81 | 1-butanol / 1-butanol | 71-36-3 | 1 |
| 88 | 8,82 | 2-β-pinen / 2-β-pinene | 127-91-3 | 1 |
| 89 | 9,02 | 3,7,7-trimetylo-bicyklo[4.1.0]heptan (karan) / 3,7,7-trimethyl-bicyclo[4.1.0]heptane (carane) | 554-59-6 | 1 |
| 90 | 9,06 | m-ksylen / m-xylene | 108-38-3 | 1 |
| 91 | 9,12 | o-ksylen / o-xylene | 95-47-6 | 1 |
| 92 | 9,44 | α-terpinen / α-terpinene | 099-86-5 | 1 |
| 93 | 9,52 | pirydyna / pyridine | 110-86-1 | 1 |
| 94 | 9,73 | cis-ocymen / cis-ocimene | 6874-10-08 | 1 |
| 95 | 10,30 | oktanal / octanal | 124-13-0 | 1 |
| 96 | 12,85 | kwasy 2-metylobutanowy / 2-methylbutanoic acid | 116-53-0 | 1 |
| 97 | 13,22 | acetofenon / acetophenone | 98-86-2 | 1 |
| 98 | 13,24 | benzoesan etylu / ethyl benzoate | 93-89-0 | 1 |
| 99 | 13,25 | z-cytral / z-citral | 106-26-3 | 1 |
| 100 | 13,48 | 3,7-dimetylo-6-okten-1-ol (citronello) / 3,7-dimethyl-6-octen-1-ol (citronellol) | 106-22-9 | 1 |
| 101 | 13,48 | 4-oksyzoforon / 4-oxoisophorone | 1125-21-9 | 1 |
| 102 | 16,44 | laktan kwasu 4-hydroksynonanowego / 4-hydroxynonanoic acid lactone | 104-61-0 | 1 |
| 103 | 17,12 | ester metyloowy kwasu 2-(metyloamino)benzoesowego / methyl ester 2-(methylamino)benzoic acid | 85-91-6 | 1 |
| 104 | 17,27 | 1-metyloetylo-3-fenylpropionian (cynamonian izopropylu) / 1-methylethyl 3-phenylpropenoate (isopropyl cinnamate) | 7780-06-05 | 1 |
| 105 | 17,47 | etylo-3-fenylpropionian (cynamonian etylu) / ethyl 3-phenylpropenoate (ethyl cinnamate) | 103-36-6 | 1 |
| 106 | 17,72 | 2-metoksy-4-(2-propenyl)fenol (eugenol) / 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol (eugenol) | 97-53-0 | 1 |
| 107 | 17,72 | 2-metoksy-4-(1-propenyl)fenol / 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol | 097-54-1 | 1 |
| 108 | 21,56 | γ-dodekalakton / γ-dodecalactone | 2305-05-07 | 1 |
| 109 | 21,60 | aldehyd 3,4-dimetoksybenzoesowy (eter metyloowy waniliny, veratral) / 3,4-dimethoxybenzaldehyde (vanillin methyl ether, veratral) | 120-14-9 | 1 |
| 110 | 24,49 | 2H-1-benzopirano-2-on (kumaryna) / 2H-1-benzopyran-2-one (coumarin) | 91-64-5 | 1 |
| 111 | 25,05 | 3-etoksy-4-hydroksybenzaldehyd (wanilian etylu) / 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde (ethyl vanillin) | 121-32-4 | 1 |
| 112 | 32,91 | (Z)-9-oktadekenoamid / (Z)-9-octadecenamide | 301-02-0 | 1 |
| 113 | 36,56 | salicylan benzylu / benzyl salicylate | 118-58-1 | 1 |

RT – czas retencji piku chromatograficznego / retention time of a chromatographic peak, CAS – oznaczenie numeryczne przypisane substancji chemicznej przez amerykańską organizację (CAS) / Chemical Abstracts Service number, n – liczba próbek płynów, w których stwierdzono obecność danej substancji / the number of fluid samples, which revealed the presence of a substance.

OMÓWIENIE

Przebadano 50 próbek płynów kupionych w ogólnodostępnych punktach sprzedaży e-papierosów. Autorzy niniejszego badania uznali, że próbki będą reprezentatywne dla analizowanych wyrobów rynkowych. Jednocześnie mają świadomość, że mogli nie wziąć pod uwagę produktów o innym składzie, jednak zwiększenie liczby badanych próbek na wstępnym etapie badań tych wyrobów wydaje się bezcelowe. Szczególnie że zbadany materiał dostarczył informacji, które pozwalają zaplanować dalsze badania.

Autorzy niniejszej publikacji opracowali metodę analityczną z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas zapewniającą pełną identyfikację badanych próbek. W próbkach zidentyfikowano od kilku do kilkudziesięciu substancji, niektóre w ilościach śladowych. Po zastosowaniu odpowiednich programowych procedur (dekonwolucji widm w programie MassHunter Agilent) otrzymano widma umożliwiające identyfikację piku chromatograficznego ze znacznym prawdopodobieństwem. W przypadku izomerów położeniowych proponowany izomer należy traktować orientacyjnie. W innych badaniach [9,10], stosując podobne metody oznaczania, ograniczono się do identyfikacji maks. 7 składników.

Na uwagę zasługuje to, że badanie dotyczy lotnych substancji odparowywanych w atmosferze gazu obojętnego, tzn. helu, który jest gazem nośnym w chromatografii gazowej. Autorzy niniejszego badania mają świadomość, że odparowywanie tych roztworów w warunkach normalnego używania powoduje powstawanie produktów rozpadu pod wpływem temperatury i utleniania tlenem z powietrza. Producenci e-papierosów deklarują, że odparowywanie odbywa się w temperaturze wrzenia glikolu propylenowego ($t_w = 187,6^\circ\text{C}$), co nie zawsze musi być prawdą, ponieważ strefa odparowywania ogrzewana jest spiralą z drutu stalowego, rozgrzewającego się nawet do kilkuset stopni.

W tabeli 4. zestawiono wszystkie substancje, jakie stwierdzono w analizowanych roztworach (113 związków chemicznych). Zamieszczone dane uszeregowano według częstości występowania danej substancji w badanych próbkach. Glikol propylenowy znajduje się więc na pierwszej pozycji, ponieważ stwierdzono jego obecność we wszystkich analizowanych próbkach ($N = 50$). Nie jest to zaskakujące, ponieważ jest on rozpuszczalnikiem pozostałych substancji.

Glikol propylenowy jest powszechnie używany w kosmetykach, maściach itp. oraz uznawany za sub-

stancję nietoksyczną. Jego zawartość nie jest limitowana w żadnym środowisku – pracy, komunalnym ani w pomieszczeniach. Związek ten jednak coraz częściej budzi kontrowersje wśród badaczy analizujących jego działanie na skórę. Glikol propylenowy bowiem łatwo przez nią przenika i narusza jej barierę ochronną, często wywołując podrażnienia i alergię kontaktową szczególnie u osób ze skórą wrażliwą, skłonną do alergii [11–21], ale także u niewykazujących schorzeń skóry [22–24].

Glikol propylenowy bardzo łatwo przenika również przez błony śluzowe, wywołując objawy podrażnienia dróg oddechowych przejawiające się kaszlem [25]. Według danych Światowej Organizacji Zdrowia (World Health Organization – WHO) bezpieczna dzienna dawka glikolu propylenowego w żywieniu wynosi 25 mg/kg masy ciała [26]. Przyjęcie większej dawki glikolu propylenowego, przekraczającej dopuszczalne dzienne spożycie, może wywołać wysypkę na skórze [27]. W tym kontekście należy się zastanowić, czy w przypadku użytkowników e-papierosów nie dochodzi do przekroczenia dopuszczalnego dziennego spożycia glikolu propylenowego.

Kolejną substancją wykrytą w 47 próbkach płynów do e-papierosów, analizowanych w niniejszym badaniu, była nikotyna. Trzy próbki, w których nie wykryto tego związku, zgodnie z deklaracją producenta były beznikotynowe.

Nikotyna jako silnie uzależniająca substancja podlega ograniczeniom na stanowiskach pracy, na których jej normatywny higieniczny wynosi 0,5 mg/m³ [28], natomiast jej stężenie w pomieszczeniach przeznaczonych do stałego przebywania ludzi nie jest regulowane [29]. Według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [5] nikotyna została zaklasyfikowana jako substancja działająca toksycznie po połknięciu, która grozi śmiercią w kontakcie ze skórą. Objawami ostrego zatrucia małymi dawkami nikotyny są: przyspieszony oddech, nudności, wymioty, bóle i zawroty głowy, biegunka, tachykardia, wzrost ciśnienia krwi, pocenie się i ślinotok. Po dużych dawkach nikotyny stwierdza się pieczenie w jamie ustnej, gardle i żołądku. Następuje ogólne wyczerpanie, drgawki, osłabienie czynności oddechowej, zaburzenie rytmu serca, zaburzenia koordynacji ruchowej, a w ich konsekwencji śpiączka [30].

Przewlekłe zatrucie nikotyną prowadzi do zaburzeń układu krążenia. Zmiany naczyniowe sprzyjają powstawaniu dusznicy bolesnej i zawałom serca. Ponadto obserwuje się osłabienie pamięci, zwolnienie

procesów psychicznych i koordynacji myśli oraz ogólne wyczerpanie organizmu. Występują również zaburzenia ze strony układu pokarmowego, które objawiają się wzmożonym wydzielaniem soku żołądkowego oraz spastycznymi skurczami mięśni gładkich jelit i dróg żółciowych [30].

Wymienione powyżej substancje – glikol propylenowy i nikotyna – są głównymi składnikami analizowanych płynów do e-papierosów. Inne substancje najczęściej stwierdzone w próbkach płynów to: 3-penten-2-ol (stwierdzono go w 40 z 50 badanych próbek), następnie tetraetylenoglikol (37/50 próbek), etylomalto (28/50), maślan etylu (22/50), kwas octowy (18/50), (Z)-3-heksen-1-ol (17/50), 1-acetoksy-2-propanol (17/50), limonen (12/50), paraldehid (12/50), wanilina (11/50), heksan-1-ol (9/50), β -damascenon (9/50), trioctan glicerolu (9/50), mentol (8/50), octan 1-heksylu (8/50), cykloheksanol (8/50), maślan izoamylu (7/50), melonal (7/50), 2-etylo-3-metylopirazyna (7/50), γ -undekanolid (7/50) i 1-[1-metylo-2-(2-propenyloksy)etoksy]-propan-2-ol (7/50) (tab. 4). Obecność alkoholu benzyloвого (18/50 próbek) może nie dziwić, ponieważ jest on substancją powszechnie występującą w mieszaninach zapachowych. Zaskakuje natomiast obecność toluenu – liczba próbek (17/50), w których go wykryto, sugeruje, że nie jest to przypadek.

Niektóre z substancji oznaczonych w próbkach płynów do e-papierosów mają zharmonizowaną klasyfikację, zgodną z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [5]. W przypadku substancji, które nie mają zharmonizowanej klasyfikacji, przyjęto klasyfikację proponowaną przez producenta substancji, zgodną z kryteriami tego rozporządzenia.

Z wyżej wymienionych substancji wykrytych w badanych płynach do e-papierosów:

- 5 zostało zaklasyfikowanych według ww. rozporządzenia [5] jako szkodliwe po połknięciu – etylomalto, alkohol benzylovery, heksan-1-ol, cykloheksanol, 2-etylo-3-metylopiiperazyna;
- 2 są klasyfikowane według ww. rozporządzenia [5] jako szkodliwe w następstwie wdychania – alkohol benzylovery, cykloheksanol;
- 8 substancji wykazuje działanie drażniące na oczy, skórę lub drogi oddechowe – tetraetylenoglikol, maślan etylu i toluen, (Z)-3-heksen-1-ol, limonen, wanilina, trioctan glicerolu, mentol, cykloheksanol, maślan izoamylu, γ -undekanolid;
- 1 substancja zaklasyfikowana jest według ww. rozporządzenia [5] jako żrąca, powodująca poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu – kwas octowy;

- 3 substancje o działaniu uczulającym na skórę najliczniej występowały w próbkach – limonen, wanilina i trioctan glicerolu;
- toluen według ww. rozporządzenia [5] jest substancją: toksyczną przy aspiracji („Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią”), działającą drażniąco na skórę, działająca toksycznie na narządy docelowe w następstwie jednorazowego narażenia („Może spowodować senność lub zawroty głowy”), działającą szkodliwie na rozrodczość („Podejrzuwa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki”) i działającą toksycznie na narządy docelowe w następstwie powtarzanego narażenia („Może spowodować uszkodzenie narządów w następstwie długotrwałego lub powtarzanego narażenia”);
- 4 substancje zostały zaklasyfikowane według ww. rozporządzenia [5] wyłącznie ze względu na właściwości fizykochemiczne (3-penten-2-ol, paraldehid, octan 1-heksylu, 2,6-dimetyl-5-heptenal);
- 3 substancje nie mają klasyfikacji producentów ani klasyfikacji zharmonizowanej (1-acetoksy-2-propanol, β -damascenon, 1-[1-metylo-2-(2-propenyloksy)etoksy]-propan-2-ol).

Płyny do e-papierosów uważane za mieszaniny w świetle przepisów REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i stosowane ograniczenia w zakresie chemikaliów) [31] po określeniu ich właściwości, które powodują zagrożenie, powinny zostać właściwie oznakowane, żeby ostrzec użytkowników przed zagrożeniami, jakie stwarzają. Etykieta opakowań płynów powinna zawierać informacje o zagrożeniach zgodnie z wymaganiami art. 31 Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [5]. Na etykiecie powinny znajdować się znaki ostrzegawcze z piktogramami, określające rodzaj zagrożenia i hasło ostrzegawcze (wyraz wskazujący na odpowiedni stopień zagrożenia) w celu poinformowania użytkownika płynów do e-papierosów o potencjalnym zagrożeniu, a także zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia, środki ostrożności i inne informacje (informacje uzupełniające) wymagane przepisami art. 25 Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [5].

Według informacji zawartych na opakowaniu i ulotce informacyjnej płynów do e-papierosów glikol propylenowy stanowi 30–70% ich składu, a nikotyna – 0–3,6%. Głównie na podstawie zawartości tych składników producenci znakowali mieszaniny wprowadzane do obrotu. Często jednak oznakowanie na opakowaniu płynów

do e-papierosów nie jest zgodne z zasadami oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych [31]. W przypadku opakowań, w których zawartość płynu nie przekracza 125 cm³, oznakowanie opakowania zwrotem zagrożenia (H) i zwrotem bezpiecznego stosowania (P) nie jest wymagane w przypadku mieszanin niebezpiecznych zaklasyfikowanych ze względu na odpowiednie właściwości fizykochemiczne i ze względu na działanie drażniące (z wyjątkiem mieszanin, którym jednocześnie przypisano zwrot: „Powoduje poważne uszkodzenie oczu”) [31].

Oznakowanie zamieszczone przez producenta na większości opakowań e-papierosów wynikało z zawartości nikotyny w płynie do e-papierosów, która wynosiła 0–3,6%. Na takich opakowaniach znajdowały się najczęściej, choć nie zawsze, prawidłowy znak ostrzegawczy z piktogramem i zwroty zagrożenia („Działa toksycznie w kontakcie ze skórą” albo „Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą” w zależności od zawartości nikotyny), a także zwrot bezpiecznego stosowania (P). Dodatkowo na opakowaniach zamieszczano niewynikający z procentowej zawartości nikotyny zwrot: „Działa szkodliwie po połknięciu”.

Niniejsze badanie wykazało, że producenci płynów do napełniania wkładów w papierosach elektronicznych często nie podawali w ulotce informacyjnej rzeczywistego składu kompozycji smakowo-zapachowej. Wśród 50 oznaczonych próbek płynów w niewielkiej liczbie próbek wystąpiły takie substancje smakowo-zapachowe, jak wanilina (11 próbek) i linalol (5 próbek). Mimo to ok. 80% opakowań płynów zawiera informacje o występowaniu tych substancji w składzie płynu.

Etykieta na opakowaniu mieszanin niezaklasyfikowanych jako uczulające, ale zawierających co najmniej jedną substancję zaklasyfikowaną jako uczulającą i obecną w stężeniu większym lub równym stężeniu ($\geq 0,01\%$ lub $\geq 0,1\%$) w zależności od podkategorii klasy), musi zgodnie z przepisami REACH zawierać zwrot: „Zawiera < nazwa substancji uczulającej >. Może powodować wystąpienie reakcji alergicznej”. W wielu przypadkach pominięcie na opakowaniach płynów do e-papierosów nazw substancji o działaniu uczulającym (oznaczonych w niniejszym badaniu) mogło wynikać z tego, że ich zawartość była poniżej stężenia granicznego. W ulotkach dołączonych do opakowań płynów producenci sygnalizowali możliwość wystąpienia reakcji alergicznych, ale nie wiązali ich z konkretną substancją o działaniu uczulającym.

Wśród badanych płynów były także takie, których opakowania oznakowano „na wyrost”. Dla przykła-

du na opakowaniu zamieszczono piktogram wskazujący na toksyczne właściwości mieszaniny, ale jednocześnie podano informację „zero nikotyny” i nie wskazano innych substancji, które odpowiadałyby za takie działanie.

Największą grupę wśród związków wykrytych w niniejszym badaniu (prawie 30% zidentyfikowanych substancji) stanowią estry przede wszystkim węglowodorów alifatycznych, ale także aromatycznych. Równie licznie w badanych próbkach płynów pojawiają się alkohole (ok. 20%) – zarówno proste alkohole alifatyczne, nienasycone alkohole alifatyczne, jak i alkohol benzylowy czy pochodne fenolu. Kolejną stwierdzoną grupą związków są aldehydy i ketony (17%) – alifatyczne i aromatyczne. Wśród zidentyfikowanych związków liczną grupę (13%) stanowią substancje zaliczane do terpenów. Stwierdzono także obecność związków azotowych z grupy heterocyklicznych pochodnych (z nikotyną na czele) i karbaminianów. Pojawiają się też kwasy alifatyczne, acetale (prawdopodobnie produkty reakcji zachodzących między składnikami mieszaniny), poliglikole, a także węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Niepokojąca jest obecność węglowodorów aromatycznych, takich jak toluen (17 próbek) i ksyleny (1 próbka). Autorzy niniejszego badania mają świadomość, że przy różnorodności płynów do e-papierosów pod względem smakowym i zapachowym lista substancji w nich obecnych może być znacznie dłuższa.

Na tym etapie badań autorzy publikacji nie potrafią odpowiedzieć na pytanie, czy wdychanie substancji zawartych w e-papierosach jest szkodliwe dla ich użytkowników i/lub osób przebywających w pobliżu. Jednocześnie pojawia się nowy problem – w ostatnich latach na rynkach światowych pojawiły się nielegalnie sprzedawane kartridże do e-papierosów z wyizolowanymi i oczyszczonymi substancjami narkotycznymi zawierającymi w glikolu propylenowym [32].

WNIOSKI

Przeprowadzane badanie pokazuje, że płyny do e-papierosów należy traktować jako potencjalne źródło substancji o działaniu drażniącym i uczulającym. Sposób przyjmowania tego rodzaju używki można porównać do aplikacji szeroko pojętych kosmetyków, takich jak płyny наносzone na nieoświetłą skórę bez zmywania po aplikacji lub środki do higieny jamy ustnej. Kosmetyki natomiast podlegają regulacjom prawnym, w których określono np. dopuszczalną zawartość substancji uczulających [33].

Płyny do e-papierosów powinny być traktowane rygorystycznie z kilku powodów. Po pierwsze, mają bezpośredni kontakt z błoną śluzową jamy nosowej, gardła i oskrzeli. Po drugie, są roztworami różnych substancji w glikolu propylenowym, a tym samym doskonale wchłaniają się przez skórę i błony śluzowe oraz rozpuszczają się w ślinie. Po trzecie, duża część aerozolu jest połykana w trakcie inhalacji. W konsekwencji narażenie na substancje obecne w płynach do e-papierosów następuje drogą inhalacyjną i pokarmową oraz przez skórę.

Glikol propylenowy jest powszechnie uważany, zresztą niesłusznie, za substancję niestwarzającą zagrożenia dla zdrowia, co pozwala na stosowanie go na szeroką skalę w kosmetykach (m.in. w kremach) i lekach. Jednoczesne narażenie na glikol ww. drogami całkowicie zmienia podejście do tej substancji w aspekcie toksykologicznym. „Palacz” e-papierosów przyjmuje znacznie większą dawkę glikolu propylenowego niż ma to miejsce podczas stosowania kosmetyków czy leków. Jednocześnie wyniki najnowszych badań wykazują, że glikol propylenowy może mieć działanie uczulające [15–17].

Na podstawie badań przeprowadzonych przez autorów niniejszej publikacji nasuwają się następujące wnioski:

1. Potwierdzono zgodność deklaracji producenta dotyczącej obecności nikotyny i glikolu propylenowego w analizowanych próbach płynów do e-papierosów.
2. Substancje smakowo-zapachowe zidentyfikowane w badanych próbkach płynów do e-papierosów są inne niż podane przez producenta w załączonej do produktu ulotce informacyjnej.
3. Brak wiarygodnych danych o zawartości substancji smakowo-zapachowych w płynie do e-papierosów może stwarzać zagrożenie dla ich użytkowników, szczególnie osób ze skłonnością do alergii.
4. Wstępne badania składu jakościowego płynów wskazują na obecność związków z grupy nienasyconych alkoholi alifatycznych i aldehydów, niestabilnych w podwyższonej temperaturze, które mogą stwarzać potencjalne niebezpieczeństwo dla palącego (większe niż związki wyjściowe).
5. W świetle powyższych danych e-papierosy powinny podlegać regulacjom prawnym jako artykuł konsumpcyjny – m.in. powinien zostać stworzony system certyfikowania jakości wytwarzanych urządzeń i płynów do e-papierosów.

PIŚMIENNICTWO

1. Kośmider L., Knysak J., Goniewicz M.Ł., Sobczak A.: Elektroniczny papieros – bezpieczny substytut papierosa czy nowe zagrożenie? *Przegl. Lek.* 2012;69(10):1084–1089
2. Godlewska I.: E-papierosy znikną z komunikacji miejskiej? Zakaz coraz bliżej [cytowany 16 marca 2010]. Adres: http://trojmiasto.gazeta.pl/trojmiasto/1,35636,17149097,E_papierosy_znikna_z_komunikacji_miejskiej___Zakaz.html#ixzz3MFC2c1M9
3. Ustawa z dnia 9 listopada 1955 r. o ochronie zdrowia przed następstwami używania tytoniu i wyrobów tytoniowych. *DzU* z 1996 r. nr 10, poz. 55 z późn. zm.
4. Ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o przeciwdziałaniu narkomanii. *DzU* z 2012 r. nr 124 z późn. zm.
5. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. *DzU UE* z 2008 r., L 353, 1–1355 ze zm.
6. Szymaniak P., Otto P.: E-papieros tylko za zgodą rodziców [cytowany 24 lutego 2014]. Adres: <http://prawo.gazeta-prawna.pl/artykuly/779682,e-papieros-tylko-za-zgodarodzicow.html>
7. Napierała M., Kulza M., Wachowiak A., Jabłecka K., Florek E.: Elektroniczne papierosy – wpływ na zdrowie. *Dotychczasowe doniesienia. Przegl. Lek.* 2014;71(11):644–647
8. Cahn Z., Siegel M.: Electronic cigarettes as a harm reduction strategy for tobacco control: A step forward or repeat past mistakes? *J. Public Health Policy* 2011;32:16–31, <http://dx.doi.org/10.1057/jphp.2010.41>
9. Valance C., Ellicott M.: Analysis of chemical components from high, med & low nicotine cartridges. Blackburn MicroTech Solutions, Lancashire 2008 [cytowany 16 marca 2010]. Adres: <http://www.tobaccoharmreduction.org/tox1.pdf>
10. Coulson H.: Analysis of components from Gamucci Electronic Cigarette Cartridges, Tobacco Flavour Regular Smoking Liquid. Blackburn MicroTech Solutions, Lancashire 2009 [cytowany 16 marca 2010]. Adres: <http://get.bg/manuals/GamucciLabStudy.pdf>
11. Adams R.M.: Occupational skin disease. W: Adams R.M. [red.]. *Occupational skin disease*. New York, Grune & Stratton 1983, ss. 291–292
12. Browning E.: Toxicity and metabolism of industrial solvents. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1965, ss. 642–645
13. Goldsmith L.A.: Propylene glycol. *Int. J. Dermatol.* 1978;17(9):703–705

14. Medansky R.S., Handler R.M., Cook W.: A trial with fluocinonide in recalcitrant dermatoses. *Int. J. Dermatol.* 1979;18:83–88, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-4362.1979.tb01921.x>
15. Rowe V.K., Wolf M.A.: *Glycols*. W: Clayton G.D., Clayton F.E. [red.]. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. John Wiley & Sons, New York 1982, ss. 3852–3861
16. Hamilton T., de Gannes G.C.: Allergic contact dermatitis to preservatives and fragrances in cosmetics. *Skin Therapy Lett.* 2011;16(4):1–4
17. Al Jasser M., Mebuke N., de Gannes G.C.: Propylene glycol: An often unrecognized cause of allergic contact dermatitis in patients using topical corticosteroids. *Skin Therapy Lett.* 2011;16(5):5–7
18. Szybiak J., Wiechuła D.: Problemy skórne związane ze stosowaniem kosmetyków. *Przegl. Dermatol.* 2013;6: 392–399
19. Lamb S.R., Ardley H.C., Wilkinson S.M.: Contact allergy to propylene glycol in brassiere padding inserts. *Contact Dermatitis* 2003;48:224–225, <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0536.2003>.
20. Gonzalo M.A., Argila J.M., Garcia M., Alvarado I.: Allergic contact dermatitis to propylene glycol. *Allergy* 1999;54:82–83, <http://dx.doi.org/10.1034/j.1398-9995.1999.00047.x>
21. Lowther A., McCormick T., Nedorost S.: Systemic contact dermatitis from propylene glycol. *Dermatitis* 2008;19(2):105–108
22. Willis C.M., Stephens C.J.M., Wilkinson J.D.: Experimentally-induced irritant contact dermatitis. *Contact Dermatitis* 1988;18(1):20–24, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0536.1988.tb05484.x>
23. Warsaw E.M., Botto N.C., Maibach H.I., Fowler J.F. Jr, Rietschel R.L., Zug K.A. i wsp.: Positive patch-test reactions to propylene glycol: A retrospective cross-sectional analysis from the North American Contact Dermatitis Group, 1996 to 2006. *Dermatitis* 2009;20(1):14–20
24. Ring J., Alomar A., Bieber T., Deleuran M., Fink-Wagner A., Gelmetti C. i wsp.: Guidelines for treatment of atopic eczema (atopic dermatitis). Part I. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 2012;26:1045–1060, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-3083.2012.04635.x>
25. Wieslander G., Norbäck D., Lindgren T.: Experimental exposure to propylene glycol mist in aviation emergency training: Acute ocular and respiratory effects. *Occup. Environ. Med.* Oct 2001;58(10):649–655, <http://dx.doi.org/10.1136/oem.58.10.649>
26. World Health Organization: Toxicological evaluation of certain food additives with a review of general principles and of specifications. Seventeenth report of the FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series No. 539. The Organization, Geneva 1974
27. Hannuksela M., Forström L.: Reactions to peroral propylene glycol. *Contact Dermatitis* 1978;4(1):41–45, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0536.1978.tb03719.x>
28. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU z 2014 r., poz. 817*
29. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi. *MP z 1996 r. nr 19, poz. 231*
30. Szymańska J.A., Frydrych B., Bruchajzer E.: Nikotyna. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst. Met. Oceny Środ. Pr.* 2007;2(52):121–154
31. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 i z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniającego dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylającego rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE. *DzU UE L 136 z 29 maja 2007 r.*
32. Stelmach W.: Jeszcze raz o palącym problemie – czyli o e-papierosach (dokończenie). *Post. Fitoterapii* 2010;4: 239–240
33. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005 r. w sprawie list substancji niedozwolonych lub dozwolonych z ograniczeniami do stosowania w kosmetykach oraz znaków graficznych umieszczanych na opakowaniach kosmetyków. *DzU z 2005 r. nr 72, poz. 642 z późn. zm.*