

Marcin ODZIOMEK, Łukasz KWIATKOWSKI, Tomasz R. SOSNOWSKI

e-mail: (marcin.odziomek@pw.edu.pl)

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Badanie wpływu warunków powstawania aerozoli w elektronicznych papierosach na ich właściwości fizykochemiczne

Wstęp

Dostępność wartościowych danych na temat fizycznej charakterystyki aerozoli wytwarzanych w urządzeniach służących do wziewnego dostarczania nikotyny, popularnie określanych mianem elektronicznych papierosów (*e-papierosów*) jest niewystarczająca, co stanowi barierę ograniczającą możliwość przewidywania oddziaływania tych aerozoli na układ oddechowy i środowisko. W obliczu rosnącej popularności tego typu urządzeń oraz ich ogromnej różnorodności szczególnego znaczenia nabiera wnikliwe poznanie procesów wpływających na wytwarzanie i właściwości uwalnianego za ich pomocą aerozolu.

Odparowanie tzw. e-liquidu czyli płynu zawierającego glikol propylenowy (PG), glicerynę (VG) lub mieszaninę tych substancji oraz nikotyne, a także substancje smakowe oraz zapachowe jest pierwszym etapem niezbędnym do jego wytworzenia aerozolu. *E-liquid* w najczęściej spotykanych obecnie rozwiązaniach konstrukcyjnych wypełnia tzw. *clearomizer* – przezroczysty zbiornik z grzałką zasilaną energią pochodzącą z akumulatora, który razem z ustnikiem stanowi pozostałe elementy składowe e-papierosa. Dopływ płynu do grzałki regulowany jest najczęściej poprzez materiał porowaty (często w postaci włókien szklanych), którego zadaniem jest również rozwinięcie powierzchni kontaktu podgrzanego *e-liquidu* z powietrzem. Jest to niezbędne, gdyż zarówno PG, jak i VG wykazują bardzo niską lotność. Aby zintensyfikować tworzenie pary w e-papierosach niezbędne jest podgrzanie *e-liquidu* do temperatury z zakresu 100–250°C [Rowell i Tarran, 2015]. Wraz ze wzrostem temperatury dochodzi do zwiększenia ciśnienia cząstkowego par składników *e-liquidu*. Temperatura, w której ciśnienie to osiąga wartość ciśnienia atmosferycznego (temperatura wrzenia) dla glikolu propylenowego kształtuje się na poziomie 188,2°C, natomiast dla gliceryny jest równa 290°C. Należy jednak zaznaczyć, że odparowanie *e-liquidu* w e-papierosach przebiega w warunkach niższego ciśnienia niż ciśnienie atmosferyczne co jest związane z przepływem przez urządzenie powietrza wdychanego przez użytkownika. Dlatego też na szybkość parowania oraz ilość powstającej pary, a w rezultacie jakością aerozolu duże znaczenie może mieć sposób użytkowania e-papierosa (tzw. *vaping topography*), jego konstrukcja, a co się z tym wiąże wartość wewnętrznych oporów aerodynamicznych [Robinson i in. 2015; Sleiman i in., 2016]. Po oddaleniu się od grzałki para ochładza się osiągając temperaturę niższą niż temperatura pary nasyconej przy tym samym ciśnieniu (para przesycona), co w warunkach obecności centrów kondensacji prowadzi do jej skroplenia i wytworzenia kropel, a w efekcie aerozolu, który jest wdychany przez użytkowników e-papierosów. Procesowi temu przeciwdziała jednak proces rozcieńczania par *e-liquidu* obniżający ciśnienie cząstkowe pary.

Warunki mieszania par e-liquidu z przepływającym powietrzem mogą mieć kluczowy wpływ na właściwości powstającego aerozolu, a w konsekwencji na miejsce depozycji wdychanych kropel w drogach oddechowych. Dlatego też celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu warunków powstawania aerozoli w e-papierosach o różnym wewnętrznym oporze aerodynamicznym na właściwości fizykochemiczne tych aerozoli. Zakres przeprowadzonych działań obejmował zbadanie rozkładu wielkości kropel uwalnianych z czterech popularnych modeli e-papierosów, w warunkach zróżnicowanego przepływu powietrza, a także z wykorzystaniem płynów o zróżnicowanej zawartości składników wykorzystywanych powszechnie w *e-liquidach*.

Badania doświadczalne

Badane urządzenia i płyny

Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem czterech popularnych modeli e-papierosów różnych producentów: *White (Volish)*, *Venture 3 Pulse (Provog)*, *eBox (Vype)*, *eGrip (Joyetech)* oraz płynów o ściśle zdefiniowanym składzie, tj. czystego glikolu propylenowego - PG (G9012, *Sigma-Aldrich*), czystej gliceryny - VG (W294004, *Sigma-Aldrich*) oraz tzw. bazy - produktu będącego mieszaniną PG i VG (zawartość nikotyny - 0 mg/ml).

Pomiar oporu aerodynamicznego

Pomiary oporu aerodynamicznego badanych urządzeń przeprowadzono przy wykorzystaniu standardowego układu pomiarowego, zawierającego: pompę, regulator przepływu, cyfrowy przepływomierz (model 4045, *TSI Inc.*, USA) oraz manometr elektroniczny (*Testo*, Niemcy).

Pomiar lepkości e-liquidów

Pomiar lepkości został przeprowadzony z wykorzystaniem reometru *MCR 102* firmy *Anton Paar* (Austria). Badania zostały wykonane w układzie stożek-płytki w zakresie szybkości ścinania od 1 do 100 s⁻¹ oraz z zachowaniem stałej temperatury 25°C (układ kontroli temperatury *Peltiera*).

Pomiar rozkładu wielkości cząstek

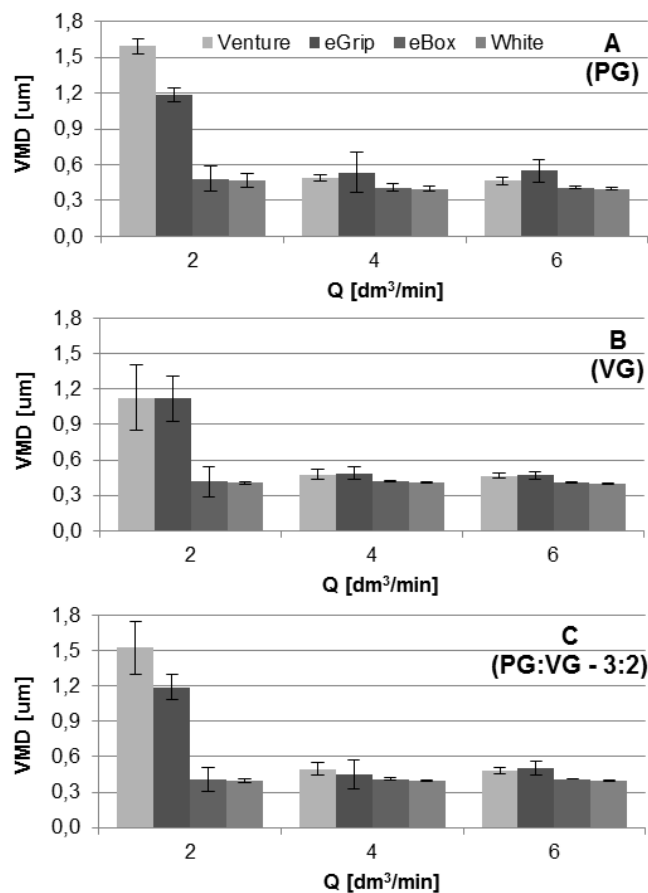
Badanie rozkładu wielkości cząstek zostało przeprowadzone z wykorzystaniem dyfraktometru laserowego *Spraytec (Malvern, Wielka Brytania)* wyposażonego w celę inhalacyjną w warunkach stałego przepływu powietrza (2, 4 oraz 6 dm³/min) wytwarzanego przez pompę. Czas trwania pojedynczego pomiaru mieścił się w granicach od 2 do 4 sekund i był prowadzony z częstotliwością próbkowania danych równą 100 Hz. Na podstawie badań wykonanych z kilkukrotnym powtórzeniem wyznaczono średnią wartość mediany objętościowego rozkładu wielkości kropel VMD (*Volume Median Diameter*) oraz odchylenie standardowe SD.

Wyniki i dyskusja

Jednym z płynów użytych w celu przeprowadzenia badań była mieszanina PG oraz VG wykorzystywana przez użytkowników e-papierosów jako baza do samodzielnego sporządzania e-liquidów. Producenci płynów przeznaczonych do stosowania w e-papierosach często nie podają jednak ich dokładnego składu, dotyczy to zarówno *e-liquidów*, jak i samych płynów bazowych. Aby w przybliżony sposób określić skład tego płynu przygotowano szereg mieszanin o ściśle zdefiniowanej zawartości PG oraz VG. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów lepkości oszacowano, że stosunek PG do VG w użytych płynach bazowych to 3:2 (lepkość w warunkach pomiaru wynosiła 160 mPa·s). Ze względu jednak na fakt, że użytkownicy mają pełną dowolność, jeżeli chodzi o przygotowywanie płynów do e-papierosów, co jest związane z wysoką dostępnością wszystkich składników, badania zostały przeprowadzone również z czystym glikolem, którego zmierzona lepkość wynosiła 42,7 mPa·s oraz z czystą gliceryną o lepkości równej 603,2 mPa·s.

Badania zostały przeprowadzone w zakresie obejmującym przepływ powietrza towarzyszące normalnemu oddychaniu, tj. od 2 do 6 dm³/min, przy czym przepływ powietrza wytwarzany przez użytkowników w czasie korzystania z e-papierosów oscyluje z reguły wokół wartości 2,3 – 2,6 dm³/min [Robinson i in., 2015].

Wyniki pomiarów rozkładu wielkości kropeł aerozoli wytworzonych z wszystkich omówionych płynów oraz z użyciem czterech modeli e-papierosów zostały przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Mediana rozkładu objętościowego (VMD) aerozolu uwalnianego z wybranych modeli e-papierosów w warunkach przepływu powietrza o zróżnicowanej wartości. A – aerozol wytworzony z glikolu propylenowego (PG), B – z gliceryny (VG), C – z mieszaniny PG oraz VG w stosunku 3:2 (baza)

Uzyskane wyniki wskazują, że w warunkach wysokiego przepływu powietrza nie ma wyraźnych różnic między medianą objętościowego rozkładu wielkości kropeł (VMD) aerozolu uwalnianego z badanych urządzeń. Jej wartość waha się w granicach 0,4 μm. Rezultaty te można tłumaczyć intensywnym rozcieńczaniem pary powstałej w wyniku odparowania płynu w warunkach wysokiego przepływu powietrza. Z jednej strony prowadzi to do obniżenia jej temperatury, co sprzyja kondensacji, z drugiej jednak strony powoduje obniżenie jej ciśnienia cząstkowego, co ogranicza kondensację i prowadzi do wytworzenia rozcieńczonego aerozolu, którego krople w znikomym stopniu podlegają koagulacji kinematycznej [Baron i Willeke, 2001].

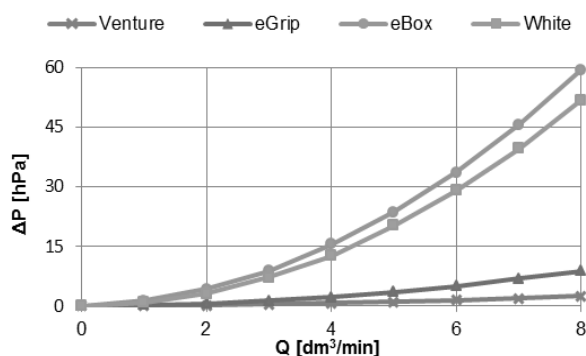
W warunkach niskiego przepływu powietrza rozcieńczanie par jest mniejsze, co może powodować, że powstająca para przekształca się w bardziej stężony aerozol, którego krople zderzając się zwiększają swoją wielkość powodując wzrost wartości VMD. Efekt ten widoczny jest jednak tylko w przypadku dwóch modeli e-papierosów: *Venture* oraz *eGrip*, które uwalniają aerozol charakteryzujący się VMD z przedziału 1,1÷1,6 μm w zależności od składu płynu, z którego został wytworzony.

Mediana rozkładu wielkości kropeł aerozolu wytworzonego z czystej gliceryny była równa 1,1 μm, podczas gdy jej prekursorem był glikol wynosiła 1,6 μm dla e-papierosa *Venture* oraz 1,2 μm dla modelu *eGrip*. Prawdopodobnie stosunkowo wysoka lepkość gliceryny (wynosząca 603,2 mPa·s, a glikolu – 42,7 mPa·s) sprawia, że jej transport do grzałki przebiega wolniej niż

glikolu, co ogranicza ilość powstającej pary, a w konsekwencji stężenie kropeł aerozolu oraz ich wielkość (słabsza koagulacja). Efekt ten można również wiązać z różnicą w lotności pomiędzy PG oraz VG. W obydwu przypadkach jest ona bardzo niska, nie mniej jednak ciśnienie cząstkowe pary glikolu propylenowego w temperaturze pokojowej jest zauważalnie wyższe (0,08 mm Hg) niż gliceryny (0,001 mm Hg). Odzwierciedleniem niskiej lotności obydwu substancji są również przytoczone wcześniej stosunkowo wysokie temperatury wrzenia [Baron i Willeke, 2001].

Otrzymane rezultaty można jednak również wiązać z odmienną konstrukcją badanych urządzeń, przede wszystkim mocą zastosowanych grzałek, która w przypadku urządzeń *Venture* oraz *eGrip* jest najwyższa, co może prowadzić do różnic w ilości wytwarzanej pary. Pod uwagę należy jednak wziąć również inne rozwiązania konstrukcyjne skutkujące różną wartością wewnętrznych oporów aerodynamicznych omawianych urządzeń. Zarówno dla modelu *Venture*, jak i *eGrip* opory te są niskie, podczas gdy w modelach *White* oraz *eBox* powodują znaczny spadek ciśnienia przepływającego powietrza. Efektem tego mogą być różnice w intensywności procesu parowania *e-liquidów*, mieszania ich oparów z powietrzem, a w efekcie w przebiegu procesu kondensacji.

Zależność spadku ciśnienia od strumienia przepływającego powietrza została przedstawiona na rys. 2.



Rys. 2. Zależność spadku ciśnienia od przepływu powietrza w wybranych modelach e-papierosów

Wnioski

Otrzymane wyniki wskazują, że zarówno konstrukcja elektronicznych papierosów, skład płynów w nich stosowanych, jak również sposób korzystania z tego typu urządzeń może wpływać na właściwości inhalowanego aerozolu.

Przedstawione badania mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych działań zmierzających w kierunku oceny szkodliwości (lub braku szkodliwości) używania e-papierosów.

LITERATURA

- Baron P. A., Willeke K., (2001). *Aerosol measurement, principles, techniques, and applications*. John Wiley&Sons, Inc., New York. DOI: 10.1021/ja015375e
- Sleiman M., Logue J. M., Montesinos V. N., Russel M. R., Litter M. I., Gundel L. A., Destailats H., (2016). Emissions from electronic cigarettes: key parameters affecting the release of harmful chemicals. *environ. Sci. Technol.*, 50, 9644-9651. DOI:10.1021/acs.est.6b01741
- Robinson R. J., Hensel E. C., Morabito P.N., Roundtree K. A., (2015). Electronic cigarette topography in the natural environment. *PLoS ONE*, 10(6). DOI:10.1371/journal.pone.0129296
- Rowell T. R.; Tarran R., (2015). Will chronic e-cigarette use cause lung disease? *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.*, 309, DOI:10.1152/ajplung.00272.2015

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC-2015/19/D/ST8/00822.