

Lebensmittel, Aromen und Duftstoffe

Analyse von Nikotin und Verunreinigungen in den Liquids und im Dampf von E-Zigaretten

Von Jason S. Herrington, Colton Myers und Amanda Rigdon

Zusammenfassung

Die Beliebtheit elektronischer Zigaretten (E-Zigaretten) nimmt exponentiell zu. Trotz ihrer ständig zunehmenden Akzeptanz gibt es nur relativ wenige Untersuchungen zur Charakterisierung ihres Dampfes. Bisher konzentrierte sich die Forschung zu E-Zigaretten hauptsächlich auf die Lösungen, die letztlich zur Inhalation durch den Konsumenten verdampft werden. Die vorliegende Untersuchung hatte das Ziel, ein komplettes Paket von Methoden zur schnellen und einfachen Analyse der Liquids und des Dampfes elektronischer Zigaretten zu entwickeln, um den Nikotingehalt und die Verunreinigungsprofile bestimmen zu können. Zur Bestimmung des Nikotingehalts in E-Zigaretten-Liquids wurden schnelle (< 5 Minuten) GC-FID-Methoden (Gaschromatografie mit Flammenionisationsdetektor) mit Helium und Wasserstoff als Trägergas entwickelt. Außerdem wurde eine einfache GC-MS-Methode (Gaschromatografie gekoppelt mit Massenspektrometrie) zur Bestimmung der Verunreinigungen in E-Liquids entwickelt. Abschließend entwickelten wir eine einfache Probenahmevorrichtung, um den Dampf der E-Zigaretten in ein Thermodesorptionsröhrchen (TD) zu ziehen, das anschließend thermisch extrahiert und mithilfe derselben GC-MS-Methode analysiert wurde. Mit diesem innovativen Ansatz ließen sich Konzentrationen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) und halbflüchtigen organischen Verbindungen (SVOCs), die in den Liquids nicht detektierbar waren, aus einem einzigen 40-mL-Zug nachweisen. Alle drei Methoden lassen sich mit einem Gaschromatografen, zwei Detektoren und einer einzigen analytischen Säule (Rtx®-VMS) durchführen, was die benötigten Ressourcen minimiert und einen einfachen Vergleich der Ergebnisse möglich macht.

Einführung

Elektronische Zigaretten (E-Zigaretten) verbrennen keinen Tabak, sondern erzeugen mithilfe eines akkubetriebenen metallischen Heizelements aus einem in einer Kartusche enthaltenen Liquid ein Aerosol (ohne Flamme oder Rauch) [1]. Das Liquid besteht normalerweise aus Feuchthaltemitteln (Propylenglykol [1,2-Propandiol] und/oder Glycerin), Aromastoffen und Nikotin [2]. Wenn die Stromquelle einer E-Zigarette aktiviert wird, verdampft das Heizelement das Liquid unter Bildung eines Nebels, den der Konsument dann inhalieren kann (im deutschen Sprachgebrauch auch als "dampfen" bezeichnet) [3]. Der rauchartige Dampf imitiert den Tabakrauch und reproduziert auch das brennende Gefühl im Rachen und in der Lunge (oft auch als "Throat-Hit" bezeichnet). Diese Ähnlichkeiten mit Tabakrauch, in Verbindung mit vergleichbarer Hand-zu-Mund-Handhabung, haben zur raschen Verbreitung elektronischer Zigaretten beigetragen [4-6]. Trotz ihrer zunehmenden weltweiten Verwendung [3] sind unsere Kenntnisse über die chemischen Inhaltsstoffe von E-Zigaretten sehr begrenzt. Die meisten Untersuchungen konzentrierten sich auf den Nikotingehalt und Verunreinigungen (z. B. Nitrosamine) im Liquid der E-Zigaretten (E-Liquid, im englischen Sprachgebrauch auch als "e-Juice" bezeichnet) [7]. Noch wichtiger ist jedoch, dass nur sehr wenig über die chemische Zusammensetzung des Dampfes bekannt ist, den die Konsumenten letztlich inhalieren [7, 8].

Nur wenige Wissenschaftler (z. B. Goniewicz et al. [7], Kosmider [9] und Schober et al. [8]) haben versucht, den Dampf von E-Zigaretten zu charakterisieren, indem sie Analysen auf flüchtige organische Verbindungen (VOCs), Nitrosamine, Schwermetalle und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durchführten. Diese Untersuchungen erforderten jedoch einen relativ komplizierten Versuchsaufbau und/oder benötigten spezielle Rauchmaschinen und/oder eine Reihe spezieller Analysegeräte. Derartige Voraussetzungen sind für routinemäßige Prüfungen in Auftragslaboren oft nicht gegeben. Die vorliegende Studie untersucht den Nikotingehalt und die Verunreinigungen mehrerer handelsüblicher E-Zigaretten und der zugehörigen Liquids mithilfe einfacher und schneller GC-FID- und GC-MS-Methoden. Außerdem wurden die primären Emissionen der E-Zigaretten mithilfe einer einfachen neuartigen Methode, die thermische Desorption (TD) und GC-MS vereint, auf VOCs und halbflüchtige organische Verbindungen (SVOCs) analysiert. Ergebnisse, Analysemethoden, Schwierigkeiten und Lösungen werden im Folgenden erörtert.

Experimenteller Teil

Elektronische Zigaretten und Liquids

Vier im Handel erhältliche elektronische Zigaretten (Tabelle I) wurden aus der von Experten und Verbrauchern erstellten Top 10-Liste der "Best E-Cigarettes of 2014" ausgewählt [10]. Es ist zu bemerken, dass diese vier ausgewählten E-Zigaretten auch auf anderen internetbasierten Bewertungsportalen regelmäßig als "Top 10"-Produkte erschienen. Außerdem waren diese vier Marken leicht von örtlichen Geschäften zu beziehen. Alle vier E-Zigaretten waren Zigaretten der ersten Generation (d. h. sie waren in Bezug auf Größe und Aussehen gewöhnlichen Zigaretten nachgeahmt) [11] und, mit Ausnahme des Anbieters D, Einweigerzeugnisse. Neben den E-Zigaretten wurden auch die zugehörigen E-Liquids (d. h. dieselbe Marke mit identischem Aroma und Nikotingehalt) erworben.

Anbieter A, B und C gaben den Nikotingehalt in Gewichtsprozent an (w/w). Anbieter D gab den Gehalt in Volumenprozent an (v/v). Eine Seite der Flasche mit Nachfülllösung enthielt jedoch die Angabe 1000 mg Nikotin, was eher zur Einheit Gewichtsprozent passt (die auch der branchenübliche Standard zu sein scheint) oder eine Massenkonzentration sein könnte (w/v). Deshalb ist es nicht ganz klar, wie Anbieter D seine Nikotinkonzentrationen bestimmte. Nach Erhalt der Proben wurde 1 mL jedes E-Liquids mit einer kalibrierten Spritze auf eine kalibrierte Waage pipettiert, um die Dichte jeder Lösung zu bestimmen. Die gemessenen Dichten wurden später benutzt, um die Konzentrationsangaben auf den Etiketten (Gewichtsprozent, w/w) mithilfe der folgenden Gleichung in Massenkonzentrationen (m/v) umzurechnen, um so einen direkten Vergleich mit den analytisch bestimmten Massenkonzentrationen in mg/mL zu ermöglichen:

$$\text{Nikotinkonzentration (mg/mL)} = \text{Dichte der Lösung (mg/mL)} \times \text{vom Anbieter angegebene Konzentration (mg/mg)}$$

Tabelle I: Eigenschaften elektronischer Zigaretten und Liquids

Anbieter	Angegebener Nikotingehalt % (w/w)	Typ	Gemessene Dichte (g/mL)
A	1.8 (18 mg/1000 mg)	Klassischer Tabak	1.1179
B	1.2 (12 mg/1000 mg)	Klassischer Tabak	1.1843
C	1.2 (12 mg/1000 mg)	Menthol	1.2006
D	1.8 (18 mL/1000 mL)*	Klassischer Tabak	1.1271

*Ein Etikett auf der Flasche mit Nachfülllösung gab die Konzentration an Nikotin in Volumenprozent (v/v) an, die andere Seite der Flasche enthielt jedoch die Angabe 1000 mg, was eher für die Einheit Gewichtsprozent (w/w) spricht.

Nikotin

Zur Bestimmung der Nikotinkonzentrationen in den Liquids von E-Zigaretten wurde das folgende System verwendet: ein Agilent 7890A GC mit einem Agilent FID. Als analytische Säule wurde eine Rtx®-VMS-Säule verwendet, die sich durch ihre einzigartige Fähigkeit zur Trennung flüchtiger Verbindungen auszeichnet. Die GC-FID-Parameter für Helium und Wasserstoff als Trägergase sind in Tabelle II dargestellt. Die Nikotinkonzentrationen in den Liquids der E-Zigaretten wurden durch Kalibrierung des GC-FID mit einem NIST (National Institute of Standards and Technology) rückführbaren Standard (Art.-Nr. 34085) bestimmt. Der 1000 µg/mL-Nikotinstandard wurde mit Methylenchlorid schrittweise verdünnt, um eine externe Kalibrierkurve mit 7 Punkten erstellen zu können (Tabelle III). Ein interner Standard (Art.-Nr. 30074) gemäß U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) Methode 8260 erwies sich für die vorliegende Untersuchung als geeignet, ist jedoch nicht gezeigt.

Alle E-Liquids wurden mit Methylenchlorid hundertfach verdünnt. Diese Verdünnung wurde aus folgenden Gründen durchgeführt: 1) Anfängliche Versuche mit den E-Liquids ergaben, dass sie relativ zähflüssig waren. Diese hohe Viskosität führte zur Bildung von Luftblasen in der Spritze des Autosamplers. Eine Verdünnung von 100:1 beseitigte alle Viskositätsprobleme. 2) Die für diese Untersuchung ausgewählten E-Liquids schienen Nikotinkonzentrationen von etwa 15–25 mg/mL zu besitzen, was außerhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibrierkurve lag (Tabelle III). Eine Verdünnung von 100:1 führte zu Nikotinkonzentrationen, die zwischen den unteren und oberen Grenzen der Kalibrierkurve lagen. Wichtig ist zu erwähnen, dass Methylenchlorid anstelle von Methanol als Lösemittel benutzt wurde, weil der Methanol-Lösemittelpeak mit Ethanol (einem Hauptbestandteil der Liquids von E-Zigaretten) koeluiert.

Tabelle II: Analysesystem und Parameter zur quantitativen Bestimmung des Nikotingehalts elektronischer Zigaretten-Liquids

Agilent 7890A GC-FID			
Säule	Rtx-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (Art.-Nr. 19915)		
Injektion	Verdünntes (100:1) E-Liquid		
Injektionsvolumen	1.0 µL Split 200:1		
Liner	Restek Premium 4-mm Precision Liner mit Glaswolle (Art.-Nr. 23305.5)		
Injektionstemperatur	250 °C		
Septum Purge Fluss	3 mL/min		
Detektor	FID bei 250 °C		
Trägergas	He, konstanter Fluss	H ₂ , konstanter Fluss*	H ₂ , konstanter Fluss*
Flussrate	2.0 mL/min	2.50 mL/min	2.50 mL/min
Lineargeschwindigkeit	44.4 cm/sec	67.2 cm/sec	67.2 cm/sec
Ofen	100 °C bis 260 °C mit 35 °C/min (0.25 min)	100 °C bis 260 °C mit 54 °C/min (0.15 min)	100 °C bis 240 °C mit 35 °C/min
*Erfordert einen Ofen mit schneller Aufheizung			

Tabelle III: Externe Kalibrierkurve zur quantitativen Bestimmung des Nikotingehalts von E-Liquids

1.00 mg/mL Nikotin-Standard (Art.-Nr. 34085)				
Stufe	µL der vorherigen Stufe	µL Methylenchlorid	Gesamtvolumen (µL)	Konzentration (mg/mL)
1	NA	NA	NA	1.00
2	100	100	200	0.500
3	100	100	200	0.250
4	100	100	200	0.125
5	100	100	200	0.063
6	100	100	200	0.031
7	100	100	200	0.016

Verunreinigungen

Zur qualitativen Bestimmung der Verunreinigungen in den Liquids von E-Zigaretten wurde folgendes Analysesystem verwendet: ein Agilent 7890B GC in Verbindung mit einem Agilent 5977A MS-Detektor. Die GC-MS-Parameter sind in Tabelle IV dargestellt. Für diese Analyse wurde ebenfalls die Rtx®-VMS-Säule verwendet, die sich für flüchtige Verbindungen bewährt hat.

Tabelle IV: Analysesystem und Parameter zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen in E-Liquids

Agilent 7890B/5977A GC-MS-Parameter	
Säule	Rtx-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (Art.-Nr. 19915)
Injektion	Verdünntes (2:1) E-Liquid
Injektionsvolumen	1.0 µL Split 10:1
Liner	Restek Premium 4-mm Precision Liner mit Glaswolle (Art.-Nr. 23305.5)
Injektionstemperatur	250 °C
Septum Purge Fluss	3 mL/min
Ofen	35 °C (1 min) auf 250 °C mit 11 °C/min (4 min)
Trägergas	He, konstanter Fluss
Flussrate	2.0 mL/min
Lineargeschwindigkeit	51.15 cm/sec
Detektor	MS
Modus	Scan
Temp. Transferline	250 °C
Analysatortyp	Single-Quadrupol
Ionenquellentemperatur	230 °C
Quadrupol-Temperatur	150 °C
Elektronenenergie	70 eV
Tuning-Typ	BFB
Ionisationsmodus	EI
Erfassungsbereich	15 – 550 amu
Scangeschwindigkeit	5.2 Scans/sec

Dampf

Der Dampf elektronischer Zigaretten wurde auf Nikotin und Verunreinigungen analysiert, nachdem er in Thermodesorptionsröhrchen „aufgefangen“ wurde. Goniewicz et al. und andere Wissenschaftler verwendeten Rauchmaschinen (z. B. Teague TE-2, Borgwaldt RM20S), um Aerosole von E-Zigaretten zu erzeugen und aufzufangen; eine derartige Apparatur war jedoch für die vorliegende Untersuchung nicht verfügbar [7]. Um reproduzierbare und quantitative Ergebnisse zu erhalten, wurde deshalb eine einfache Probenahmevorrichtung (Abbildung 1) aus einer gasdichten 50-mL-Spritze (Art.-Nr. 24761) gefertigt. Die Spritze wurde verwendet, um 40 mL Dampf in ca. 4 Sekunden aus einer E-Zigarette in ein Thermodesorptionsröhrchen aus Edelstahl zu ziehen, das mit Tenax TA, Carbograph TD und Carboxen 1003 (nicht konditioniert [Art.-Nr. 26469] oder konditioniert [Art.-Nr. 26470]) gefüllt war. Dieses Röhrchen wurde auf Basis der optimierten Kombination dreier Sorbentien für das Screening auf VOCs (C2-3) bis zu SVOCs (C30-32) ausgewählt. Obwohl es sich hierbei um eine manuelle Methode handelte, wurde ein Zug von etwa 4 Sekunden Dauer verwendet, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zur Topografie von E-Zigaretten von Farsalinos et al. [12]. Neben den Proben mit einem einzigen Zug wurde auch eine aus 10 Zügen bestehende Probe analysiert, um ein typisches Rauchverhalten nachzuahmen. Bei dieser Probenahme wurden 10 Züge von jeweils 4 Sekunden Dauer verwendet, die durch 10 Sekunden lange Intervalle zwischen den einzelnen Zügen voneinander getrennt waren. Das Desorptionsröhrchen wurde dann zur Bestimmung der von der E-Zigarette direkt emittierten VOCs und SVOCs an das folgende Analysesystem überführt: ein Markes UNITY™-Thermodesorptionssystem in Verbindung mit einem Agilent 7890B GC, der mit einem Agilent 5977A MS-Detektor gekoppelt war. Das UNITY™-System und die GC-MS-Parameter sind in den Tabellen V bzw. IV dargestellt.

Die Dampfkonzentrationen ausgewählter VOCs wurden aus einer Kalibrierkurve mit 5 Punkten berechnet, die durch Analyse einer Volumenreihe eines 10.0 ppbv Primärstandards erzeugt wurde (Tabelle VI). Der 10.0 ppbv Primärstandard wurde hergestellt, indem 180 mL des 1.00 ppmv 75 Komponenten TO-15 + NJ Mixes (Art.-Nr. 34396) und 180 mL des 1.00 ppmv Ozon-Precursor-Gemischs/PAMS (Art.-Nr. 34420) in einen evakuierten 6-Liter-SilcoCan® Luftüberwachungskanister (Art.-Nr. 24142-650) injiziert wurden, wonach der Kanister mit Stickstoff von 50% relativer Feuchte auf 30 psig unter Druck gesetzt wurde. Ochiai et al. [13] zeigten, dass 50% relative Feuchte sich für die Stabilität als optimal erwies. Der Standard wurde dann zur Alterung 7 Tage gelagert.

Abbildung 1: Probenahmevorrichtung mit gasdichter Spritze zum quantitativen Transfer des Dampfes einer E-Zigarette in ein Thermodesorptionsröhrchen

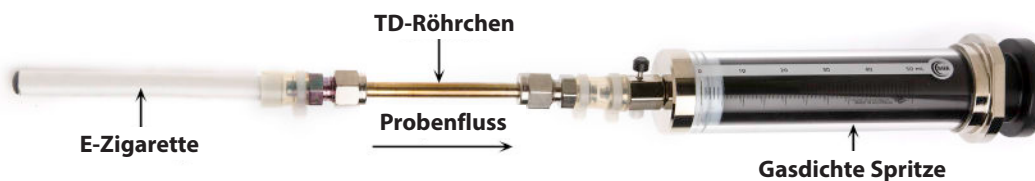


Tabelle V: Thermodesorptionssystem Markes UNITY™ und Parameter für die thermische Extraktion der Aerosole elektronischer Zigaretten zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der von E-Zigaretten emittierten VOCs und SVOCs

Markes UNITY-Parameter			
Allgemeine Einstellungen		Trap-Einstellungen	
Betriebsmodus	Standard, zwei Stufen	Pre-Trap Fire-Purge	1.0 min
Standby-Split	ja	Flussrate	20,0 mL/min
Standby-Flussrate	5 mL/min	Trapping Temperatur	0 °C
Temperatur Strömungsweg	210 °C	Aufheizrate	Max.
Minimum Trägergasdruck	5.0 psi	Desorptionstemperatur	320 °C
GC-Zykluszeit	0.0	Trap-Haltezeit	5 min
		Split auf	ja
Vor der Desorption		Split Fluss	20 mL/min
Vorspülzeit	1.0 min		
Trap in Line	nein		
Split auf	ja		
Flussrate	20 mL/min		
Röhrchen-/Probendesorption			
Zeit 1	10.0 min		
Temperatur 1	320 °C		
Trap in Line	ja		
Split auf	nein		

Tabelle VI: Kalibrierkurve zur Berechnung der mithilfe des Thermodesorptionssystems Markes UNITY™ bestimmten Konzentrationen im Dampf

Standard (ppbv)	Injektionsvolumen (mL)	Kalibrierkonzentration (ppbv)
10.0	720	180
10.0	360	90
10.0	120	30
10.0	40	10
10.0	4	1.00

Blindproben

Das Markes UNITY™-System wurde mit Helium als Trägergas zur Desorption der Thermodesorptionsröhrchen und der Kühlfalle mittels ballistischen Aufheizens betrieben, um die Analyten am Kopf der analytischen Säule zu fokussieren. Die Kombination aus Heliumgas (frei von Sauerstoff) und erhöhten Temperaturen führte möglicherweise zu Bedingungen, die für eine Pyrolyse von Propylenglykol und/oder Glycerin ideal waren. Es wurde bereits früher gezeigt, dass bei der Pyrolyse von Propylenglykol und Glycerin Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein entstehen. Deshalb wurden folgende Versuche durchgeführt, um etwaige Beiträge aus dem TD-GC-MS-Prozess selbst ermitteln zu können: in leere Röhrchen aus Edelstahl (d. h. ohne Sorbens) sowie in gefüllte Thermodesorptionsröhrchen (d. h. mit Mehrbett-Sorbens) wurden 1-µL-Aliquote der Liquids von E-Zigaretten injiziert und im TD-GC-MS-System analysiert. Außerdem stammte die bei der Probenahme durch die elektronischen Zigaretten gezogene Luft aus dem Labor. Aufgrund des allgegenwärtigen Vorkommens von VOCs wie Formaldehyd und Benzol war es unerlässlich, den Beitrag an VOCs in der Laborluft für die Dampfanalyse zu bestimmen. 40-mL-Proben der Laborluft wurden deshalb in regelmäßigen Abständen mithilfe von Thermodesorptionsröhrchen gesammelt und mit derselben TD-GC-MS-Methode analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Nikotin

Analysen der Liquids elektronischer Zigaretten, wie in Abbildung 2 (Helium), Abbildung 3 (Wasserstoff, schnelle Aufheizung) und Abbildung 4 (Wasserstoff, Standardaufheizung) gezeigt, unter Verwendung der in Tabelle II gezeigten GC-FID-Bedingungen, ermöglichten die schnelle Bestimmung (d. h. weniger als 5 Minuten GC-Laufzeit) der wesentlichen chemischen Bestandteile. Die Liquids der E-Zigaretten aller vier Anbieter enthielten offenbar Ethanol, Propylenglykol, Glycerin und Nikotin. Hierbei sollte erwähnt werden, dass alle vier Anbieter Propylenglykol, Glycerin und Nikotin auflisteten; keiner der Anbieter gab jedoch Ethanol als Inhaltsstoff an. Analysen von Blindproben zeigten, dass sich das Ethanol nicht durch Kontamination aus dem Labor erklären ließ. Methylenchlorid wurde als Lösemittel verwendet, um durch Viskosität oder Konzentration bedingte Probleme zu beseitigen; das erklärt die reichliche Anwesenheit des Methylenchlorids. Abbildung 5 zeigt, dass die schnelle GC-FID-Methode eine akzeptable externe Kalibrierung des Nikotins zwischen 0.016 und 1.00 mg/mL ($r > 0.995$) ergab.

Tabelle VII zeigt, dass die vom Anbieter angegebenen Nikotinkonzentrationen um 4 bis 28 % unter den tatsächlich gemessenen Nikotinkonzentrationen lagen. Wir erinnern daran, dass die Angaben von Gewichtsprozenten auf den Etiketten mithilfe der gemessenen Dichte jeder Lösung in Massenkonzentrationen umgerechnet wurden, um einen direkten Vergleich mit den tatsächlichen Werten zu ermöglichen, die unter Verwendung der Kalibrierkurve analytisch bestimmt wurden. Die Beobachtung des erhöhten Nikotingehalts steht im Einklang mit den Ergebnissen von Schober et al. [8] und anderen Wissenschaftlern.

Abbildung 2: Analyse der Hauptbestandteile von E-Liquids mittels GC-FID (Helium)

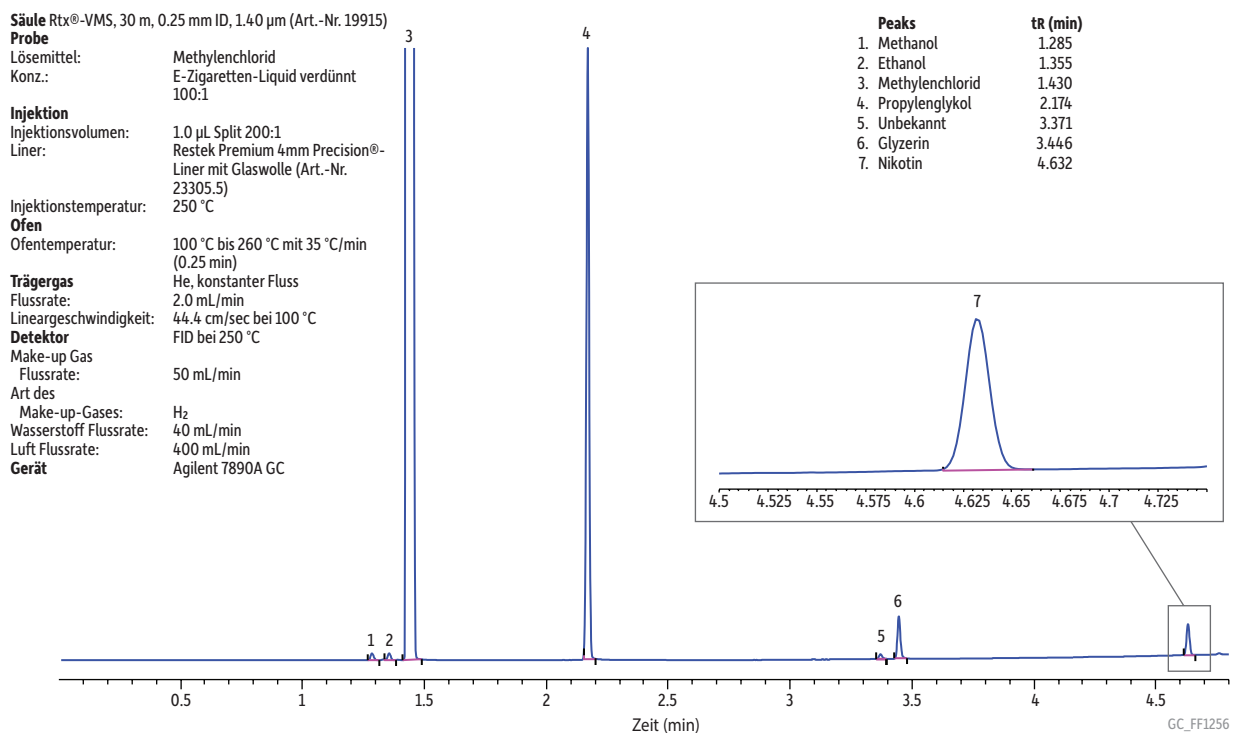


Abbildung 3: Analyse der Hauptbestandteile von E-Zigaretten-Liquids durch GC-FID (Wasserstoff, schnelle Aufheizung)

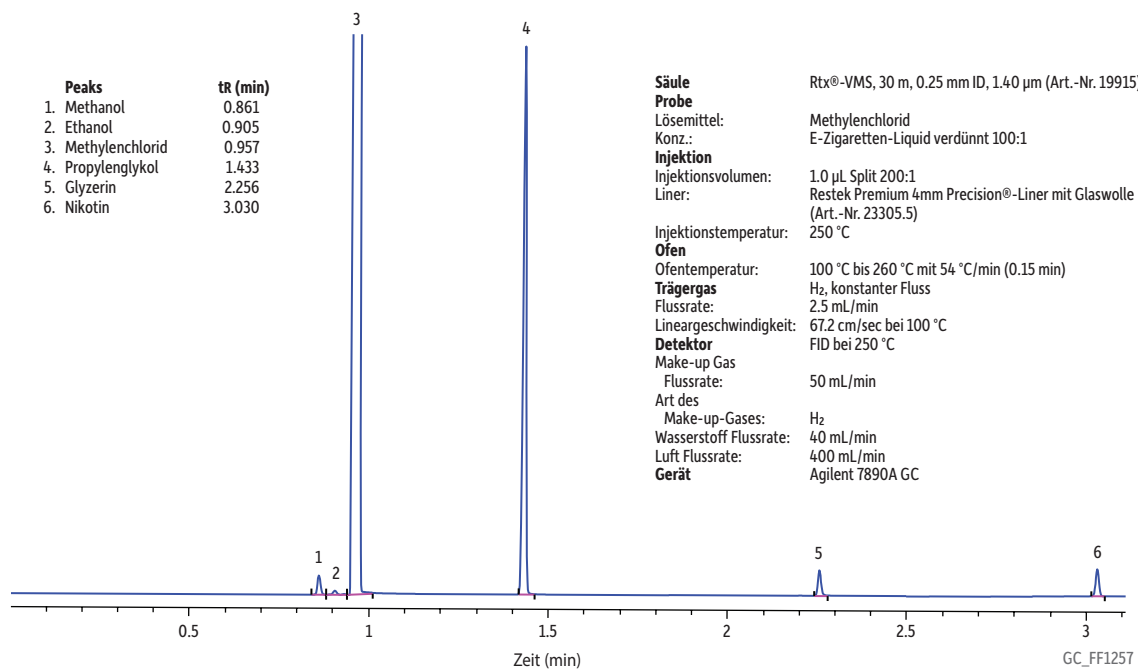


Abbildung 4: Analyse der Hauptbestandteile von E-Liquids durch GC-FID (Wasserstoff, normale Aufheizung)

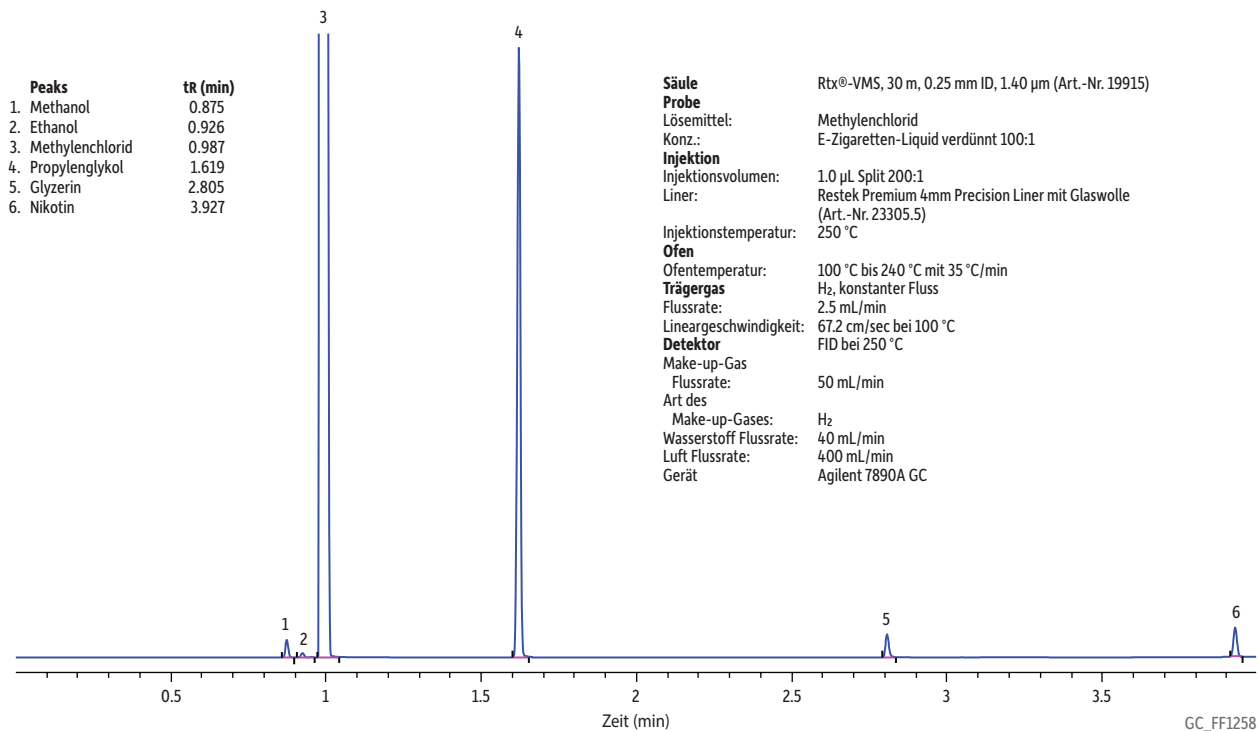


Abbildung 5: Wie die externe Kalibrierkurve der verwendeten GC-FID-Methode zeigt, wurde für Nikotin über den Konzentrationsbereich von 0.06–1.00 mg/mL eine lineare Korrelation erhalten ($r > 0.995$).

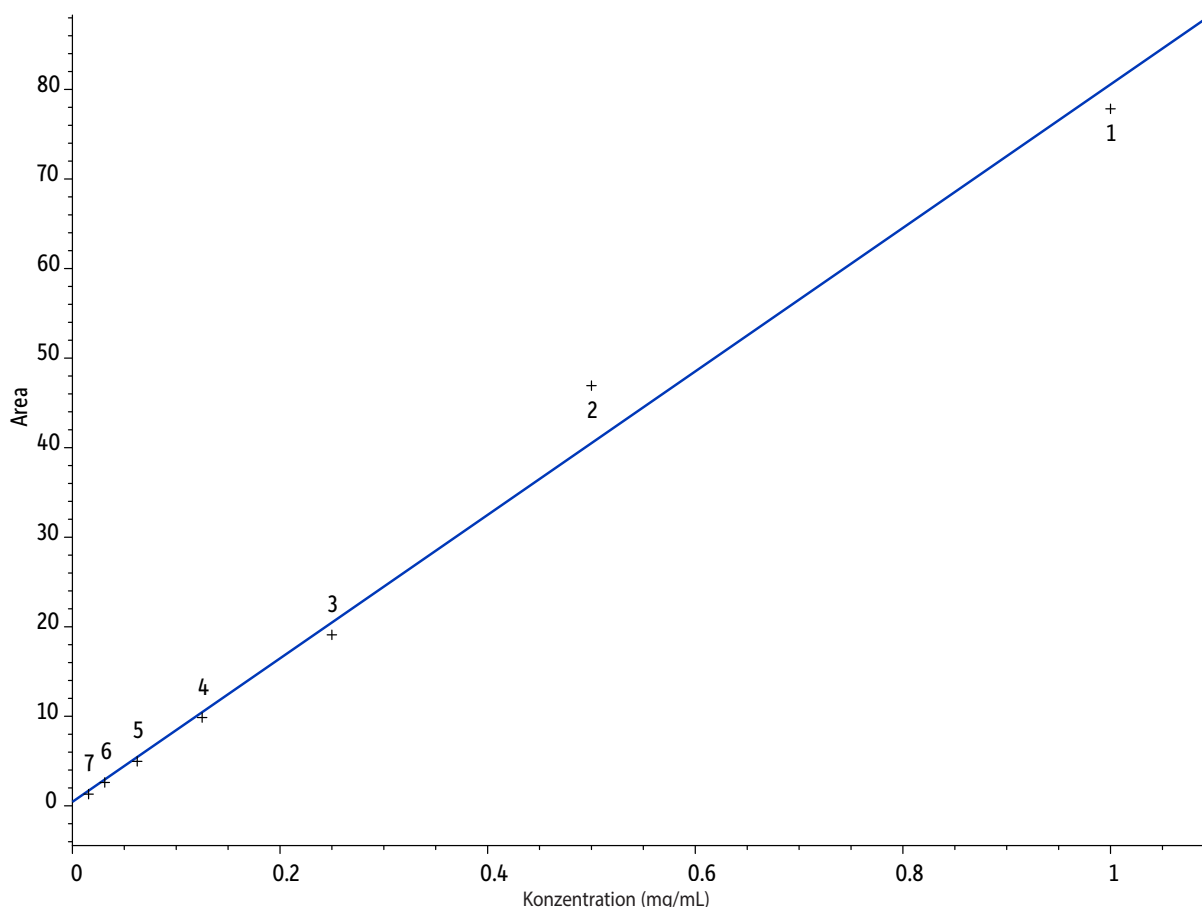


Tabelle VII: Vergleich der vom Anbieter angegebenen Nikotinkonzentrationen mit den in der vorliegenden Untersuchung durch direkten Vergleich mit reinen Nikotinstandards mithilfe der GC-FID-Methode bestimmten Konzentrationen.

Anbieter	Vom Anbieter angegebene Nikotinkonzentration (mg/mL) [^]	In dieser Studie bestimmte Nikotinkonzentration (mg/mL) [*]	Differenz in %
A	20.1	23.4	17%
B	14.2	14.8	4%
C	14.4	17.4	21%
D	20.3	26.0	28%

[^]Berechnet auf Basis der gemessenen Dichte.

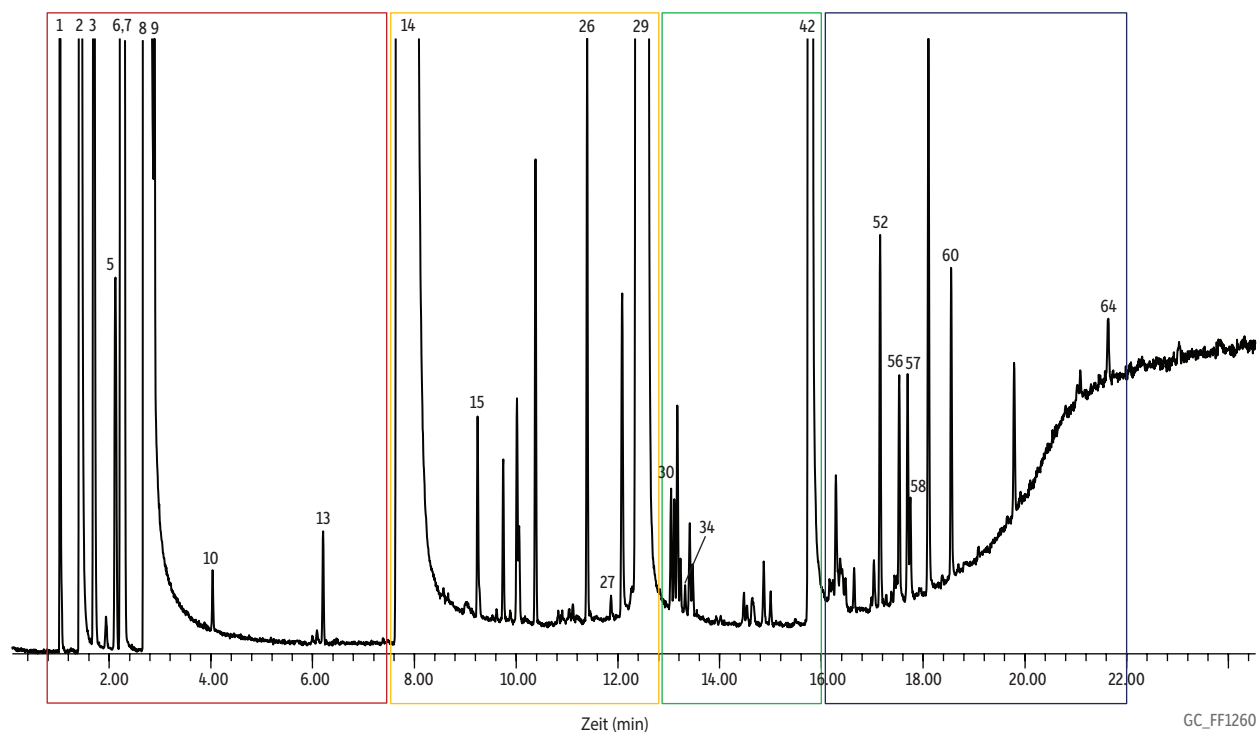
^{*}Mittelwert von 3 Analysen.

Verunreinigungen in den Liquids von E-Zigaretten

Wie in Abbildung 6 gezeigt, ergab die Analyse der Liquids von E-Zigaretten, dass neben den von den Anbietern aufgelisteten Inhaltsstoffen Propylenglykol, Glycerin und Nikotin zahlreiche weitere Verbindungen vorlagen. Bei der in Abbildung 6 gezeigten Lösung (Anbieter A) wurden 64 nicht identifizierte und identifizierte (einige nur vorläufig) Verbindungen im E-Liquid gefunden. Verbindungen wurden als "identifiziert" eingestuft, wenn sie in einem anschließenden Lauf mit einem externen Standard durch identische Retentionszeiten und Massenspektren verifiziert wurden. Verbindungen wurden als "vorläufig identifiziert" eingestuft, wenn die Übereinstimmung des Massenspektrums mit der 2011-NIST-Datenbank 80% oder höher war [14]. Mehrere Pyrazine, die vermutlich aus vom Hersteller zugefügten Aromastoffen stammen, wurden vorläufig identifiziert. So ist der vorläufig identifizierte Geschmacksstoff Acetylpyrazin zum Beispiel für sein "nussartiges" Aroma bekannt. Außerdem wurden mehrere Pyridine identifiziert, was bei aus Tabak gewonnenem Nikotin üblich ist. Zum Beispiel wurde 3-(3,4-Dihydro-2H-Pyrrol-5-yl)-Pyridin (Myosmin) ebenfalls vorläufig identifiziert und diese Verbindung ist ein in Tabak vorliegendes Alkaloid [15]. Es ist zu beachten, dass fast die Hälfte (36) aller Verbindungen nicht identifiziert wurde; zukünftige Forschungsarbeiten sollten sich auf die Identifikation dieser Verbindungen konzentrieren.

Abbildung 6: Die Analyse der Liquids von E-Zigaretten mithilfe der GC-MS-Methode brachte zahlreiche weitere Verbindungen zum Vorschein neben denen, die auf den Produktetiketten angegebenen waren.

Peaks	tx (min)	Übereinstimmungs	EC	Blindprobe	Bereich	Peaks	tx (min)	Übereinstimmungs	EC	Blindprobe	Bereich
		Liquid						Liquid			
1. Stickstoff/Sauerstoff/Kohlendioxid	1.051	100	x	x	Rot	33. Nicht identifiziert	13.229	x			Grün
2. Wasser	1.441	100	x	x	Rot	34. 1-(3-Pyridinyl)ethanon	13.321	94	x		Grün
3. Methanol	1.709	100	x	x	Rot	35. Nicht identifiziert	13.412	x			Grün
4. Nicht identifiziert	1.934	x	x	Rot		36. Nicht identifiziert	13.463	x			Grün
5. cis-1,2-Dimethylcyclopropan	2.117	94	x	x	Rot	37. Nicht identifiziert	14.479	x			Grün
6. Ethanol	2.239	100	x	x	Rot	38. Nicht identifiziert	14.534	x			Grün
7. 1,1-Dichlorethen	2.282	94	x	x	Rot	39. Nicht identifiziert	14.643	x			Grün
8. Methylenchlorid	2.757	100	x	x	Rot	40. Nicht identifiziert	14.863	x			Grün
9. 1,2-Dichlorethen	2.891	94	x	x	Rot	41. Nicht identifiziert	15.003	x			Grün
10. Ethylacetat	4.037	91	x		Rot	42. Nikotin	15.800	100	x		Grün
11. Nicht identifiziert	6.000	x	Rot			43. Nicht identifiziert	16.161	x			Blau
12. Nicht identifiziert	6.085	x	Rot			44. Nicht identifiziert	16.222	x			Blau
13. Toluol	6.207	100	x		Rot	45. α-Damascon	16.289	95	x		Blau
14. Propylenglykol	7.853	100	x		Orange	46. Nicht identifiziert	16.374	x			Blau
15. 2,3-Dimethylpyrazin	9.243	91	x		Orange	47. Nicht identifiziert	16.417	x			Blau
16. Nicht identifiziert	9.615	x			Orange	48. Nicht identifiziert	16.478	x			Blau
17. Nicht identifiziert	9.713	x			Orange	49. Nicht identifiziert	16.643	x			Blau
18. Nicht identifiziert	9.889	x			Orange	50. Nicht identifiziert	16.984	x			Blau
19. Nicht identifiziert	10.017	x			Orange	51. Nicht identifiziert	17.033	x			Blau
20. Nicht identifiziert	10.060	x			Orange	52. Myosmin	17.155	95	x		Blau
21. Trimethylpyrazin	10.383	94	x		Orange	53. Nicht identifiziert	17.276	x			Blau
22. Nicht identifiziert	10.828	x			Orange	54. Nicht identifiziert	17.380	x			Blau
23. Nicht identifiziert	10.907	x			Orange	55. Nicht identifiziert	17.441	x			Blau
24. Nicht identifiziert	11.047	x			Orange	56. Nikotin-1-N-oxid	17.533	93	x		Blau
25. Nicht identifiziert	11.114	x			Orange	57. Anabasin	17.697	98	x		Blau
26. Acetylpyrazin	11.394	95	x		Orange	58. Nicotyrin	17.752	91	x		Blau
27. N-(1-Methylethyl)phenylamin	11.864	80	x		Orange	59. Nicht identifiziert	18.105	x			Blau
28. Dipropylenglykol	12.071	91	x		Orange	60. 2,3-Dipyridyl	18.550	97	x		Blau
29. Glycerin	12.473	100	x		Orange	61. Nicht identifiziert	19.788	x			Blau
30. Dipropylenglykolether	13.040	80	x		Grün	62. Nicht identifiziert	21.025	x			Blau
31. Nicht identifiziert	13.107	x			Grün	63. Nicht identifiziert	21.092	x			Blau
32. Nicht identifiziert	13.168	x			Grün	64. Cotinin	21.635	91	x		Blau



Säule Rtx®-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (Art.-Nr. 19915)
Probe
Lösemittel: Methylenchlorid
Konz.: E-Zigaretten-Liquid verdünnt 2:1
Injektion
Injektionsvolumen: 1 µL Split 10:1
Liner: Restek Premium 4-mm-Precision®-Liner mit Glaswolle (Art.-Nr. 23305.5)
Injektionstemperatur: 250 °C

Ofen
Ofentemperatur: 35 °C (1 min) auf 250 °C mit 11 °C/min (4 min)
Trärgas He, konstanter Fluss
Flussrate: 2.0 mL/min
Lineargeschwindigkeit: 51.15 cm/sec bei 35 °C
Detektor MS
Modus: Scan
Scan-Programm:

Gruppe	Startzeit (min)	Scanbereich (amu)	Scanrate (Scans/sec)
1	0	15-550	5.2

Temperatur der
Transferline: 250 °C
Analysator: Quadrupol
Ionenguentyp: Extraktor
Extraktorlinse: 6 mm ID
Ionenguentemperatur: 230 °C
Quadrupol-Temperatur: 150 °C
Elektronenenergie: 70 eV
Tuning-Typ: BFB
Ionisationsmodus: EI
Gerät Agilent 7890B GC & 5977A MSD

Dampf

Wie in Abbildung 7 gezeigt, konnte die einfache Probenahmeverrichtung (Abbildung 1) den Dampf einer elektronischen Zigarette erfolgreich in das Thermodesorptionsröhrchen ziehen und aus einem einzigen 40-mL-Zug nachweisbare Mengen von VOCs und SVOCs liefern. Die Untersuchung über Verunreinigungen ergab, dass der Dampf von E-Zigaretten neben Propylenglykol, Glycerin und Nikotin zahlreiche weitere Verbindungen enthielt (z.B. 82 nicht identifizierte und identifizierte [manche nur vorläufig] Verbindungen). Zusätzlich zu den in den Liquids gefundenen Verbindungen offenbarte die Analyse des Dampfes jedoch die Anwesenheit von weiteren 18 Verbindungen. Besonders interessant war das Vorhandensein von Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein und Xylole sowie mehrerer Siloxane. Die Beobachtung der drei Carbonylverbindungen Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein in der vorliegenden Untersuchung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Goniewicz et al.'s [7] und Kosmider et al.'s [9].

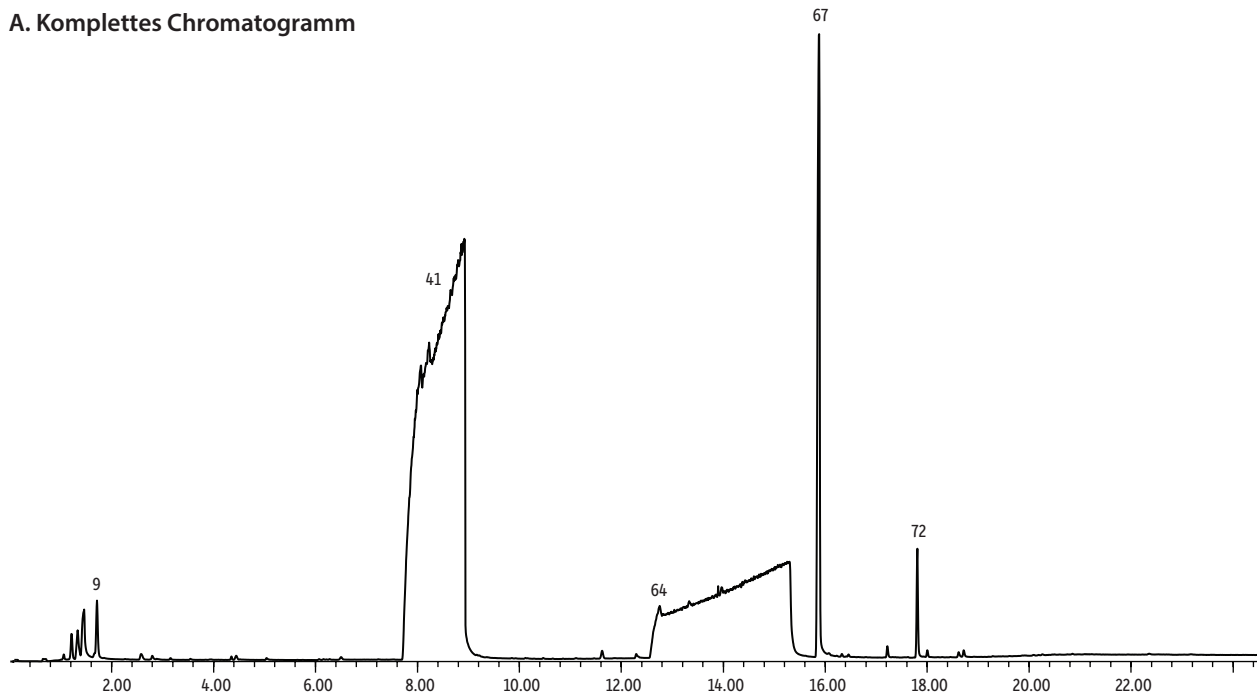
Diese Ergebnisse sind aus folgenden Gründen relevant: 1. Alle drei Carbonylverbindungen sind akut toxisch; außerdem ist Formaldehyd als für Menschen krebserzeugend [16] und Acetaldehyd als für Menschen potenziell krebserzeugend [17] eingestuft. 2. Diese Verbindungen waren in den E-Liquids nicht anwesend, was darauf hinweist, dass sie während des Verdampfungsvorgangs bzw. aus Materialien der E-Zigaretten erzeugt wurden. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass die Pyrolyse von Glycerin zur Bildung von Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein führt [18]. Außerdem ist bekannt, dass Polysiloxane oft als Kunststoffadditive verwendet werden und die meisten E-Zigaretten der ersten Generation, darunter auch die in dieser Untersuchung verwendeten, sind mit Gehäusen aus Kunststoff hergestellt. Diese Befunde haben weitreichende Folgen für die weitere Beurteilung von E-Zigaretten, besonders angesichts der Tatsache, dass die Konsumenten letztlich den Dampf und nicht das Liquid der E-Zigaretten inhalieren.

Um dieses Thema genauer zu beleuchten: Acrolein ließ sich in den Liquids für E-Zigaretten nicht nachweisen. Es wurde jedoch im Dampf aller E-Zigaretten gefunden, die in der vorliegenden Studie untersucht wurden. Dabei bewegten sich die Acroleinkonzentrationen in einem Bereich von 1.5 bis 6.7 ppmv pro 40-mL-Zug (0.003–0.015 µg/mL), vergleichbar mit dem Wert von 0.004 µg/mL, den Goniewicz et al. [7] fanden. Um diese Konzentrationen besser einordnen zu können: sie übertrafen den Grenzwert für kurzzeitige Exposition (STEL, Short-term Exposure Limit) des National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) von 350 ppbv. Darüber hinaus würde jede E-Zigarette unter Annahme eines 40-mL-Zugs und 400 bis 500 Zügen (diese Werte basieren auf Angaben verschiedener Hersteller von E-Zigaretten) pro E-Zigarette ungefähr 20 bis 230 µg Acrolein erzeugen. Aus gesundheitlicher Sicht betrachtet sind die in der vorliegenden Untersuchung beobachteten Acroleinmissionen vergleichbar mit den bei herkömmlichen Tabakzigaretten gefundenen Werten (3 bis 220 µg Acrolein pro Zigarette) [19]. Referenzstandards für Formaldehyd und Acetaldehyd waren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Applikation nicht verfügbar. Ihre Peakflächen waren jedoch von derselben Größenordnung wie bei Acrolein, was auf vergleichbare Konzentrationen schließen lässt und auch den Ergebnissen von Goniewicz et al. entspricht [7].

Die U.S. Food and Drug Administration (FDA) hat zur Zeit keine rechtlichen Befugnisse bezüglich der Kontrolle von E-Zigaretten. Die FDA räumt jedoch ein, dass E-Zigaretten, die damit verbundenen Risiken, Nikotinkonzentrationen und potenziell schädliche Substanzen, die inhaliert werden, "noch nicht abschließend untersucht worden sind". Die FDA hat deshalb eine Regelung vorgeschlagen, um ihre rechtlichen Befugnisse auf E-Zigaretten zu erweitern [20]. Ungeachtet des derzeitigen Status der FDA-Befugnis bezüglich E-Zigaretten, machen die vorliegende Studie wie auch frühere Forschungsarbeiten deutlich, dass die Problematik der E-Zigaretten noch nicht ausreichend verstanden wird. Aber es scheint klar zu sein, dass E-Zigaretten nicht ohne Risiken für die menschliche Gesundheit sind. Die wichtigste Erkenntnis, die auch durch die vorliegende Studie bestätigt wurde, ist, dass zukünftige Untersuchungen über E-Zigaretten unbedingt den Unterschied zwischen E-Liquids und dem Dampf aus E-Zigaretten berücksichtigen müssen, weil deren chemische Profile deutlich unterschiedlich sind.

Abbildung 7: Der Dampf aus einem einzigen 40-mL-Zug aus einer E-Zigarette wurde in einem Thermodesorptionsröhrchen aufgefangen und mithilfe der GC-MS-Methode analysiert.

A. Komplettes Chromatogramm



B. Vergrößerte Ausschnitte

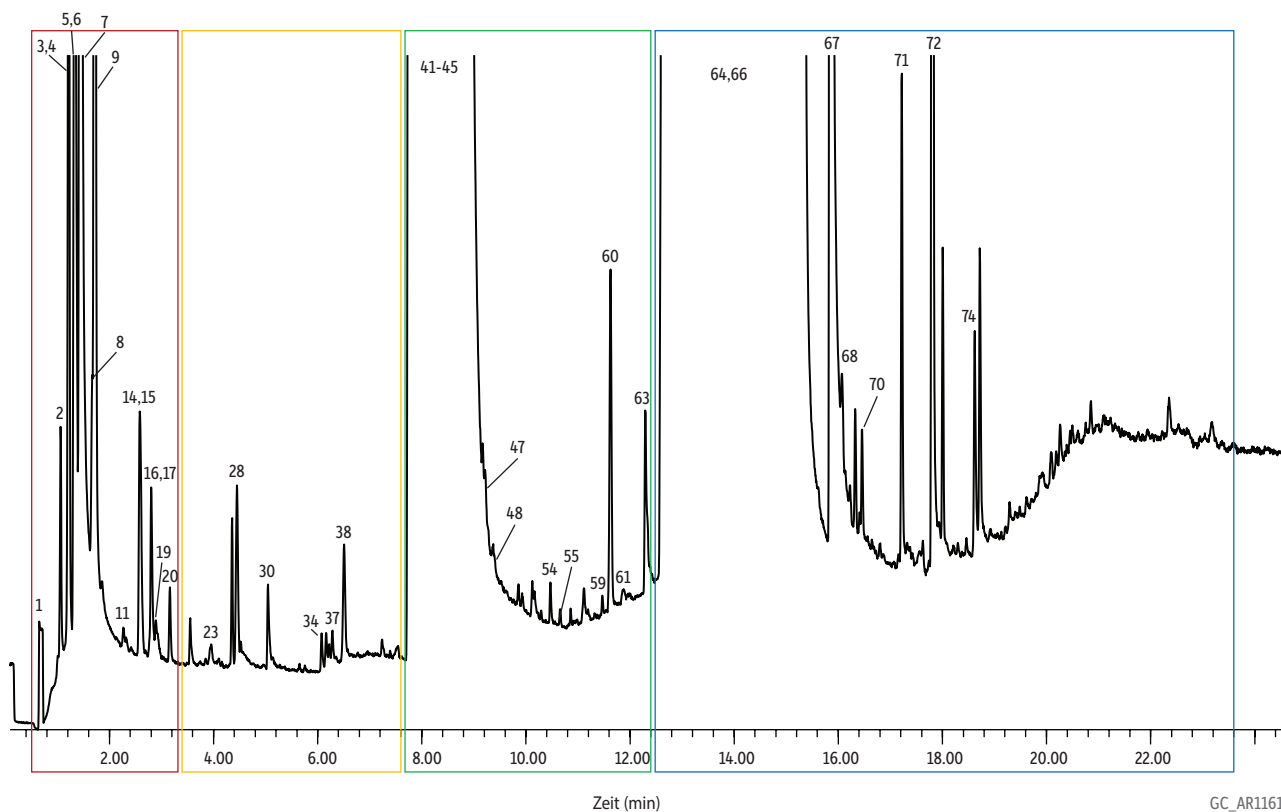


Abbildung 7: Liste der Peaks

Peaks	ts (min)	Übereinstimmungs- Dampf	Blindprobe*	Bereich	Peaks	ts (min)	Übereinstimmungs- Dampf	Blindprobe*	Bereich
1. Stickstoff/Sauerstoff	0.685	100	x	Rot	44. o-Xylol	8.530	100	x	Grün
2. Kohlendioxid	1.063	100	x	Rot	45. Styrol	8.597	100	x	Grün
3. Propen	1.200	100	x	Rot	46. Nicht identifiziert	9.158		x	Grün
4. Formaldehyd	1.227	100	x	Rot	47. Octamethylcyclotetrasiloxan	9.218	91	x	Grün
5. Schwefeldioxid	1.313	90	x	Rot	48. 4-Methyl-1-(1-methylethyl)cyclohexen	9.371	95	x	Grün
6. Chlormethan	1.380	100	x	Rot	49. Nicht identifiziert	9.639		x	Grün
7. Wasser	1.453	100	x	Rot	50. Nicht identifiziert	9.852		x	Grün
8. Acetaldehyd	1.672	100	x	Rot	51. Nicht identifiziert	9.932		x	Grün
9. Methanol	1.715	100	x	Rot	52. Nicht identifiziert	10.121		x	Grün
10. Nicht identifiziert	1.885	x	Rot		53. Nicht identifiziert	10.219		x	Grün
11. Ethanol	2.270	100	x	Rot	54. Trimethylpyrazin	10.468	80	x	Grün
12. Nicht identifiziert	2.331	x	Rot		55. Benzaldehyd	10.657	100	x	Grün
13. Nicht identifiziert	2.410	x	Rot		56. Nicht identifiziert	10.858		x	Grün
14. Acrolein	2.581	100	x	Rot	57. Nicht identifiziert	11.120		x	Grün
15. Propanal	2.629	100	x	Rot	58. Nicht identifiziert	11.187		x	Grün
16. Methylenchlorid	2.770	100	x	Rot	59. Acetylpyrazin	11.541	93	x	Grün
17. Aceton	2.843	100	x	Rot	60. Decamethylcyclopentasiloxan	11.620	91	x	Grün
18. Nicht identifiziert	2.892	x	Rot		61. Phenol	11.870	94	x	Grün
19. Hexan	2.928	100	x	Rot	62. Nicht identifiziert	12.272		x	Grün
20. Acetonitril	3.160	100	x	Orange	63. 1,1'-Oxybis-2-propanol	12.333	90	x	Grün
21. Nicht identifiziert	3.544		x	Orange	64. Glycerin	12.748	100	x	Blau
22. Nicht identifiziert	3.842		x	Orange	65. Nicht identifiziert	13.327		x	Blau
23. Trimethylsilanol	3.928	100	x	Orange	66. Dodecamethylcyclohexasiloxan	13.979	94	x	Blau
24. Nicht identifiziert	4.092		x	Orange	67. Nikotin	15.862	100	x	Blau
25. Nicht identifiziert	4.159		x	Orange	68. Tetradecamethylhexasiloxan	16.082	91	x	Blau
26. Nicht identifiziert	4.245		x	Orange	69. Nicht identifiziert	16.326		x	Blau
27. Nicht identifiziert	4.354		x	Orange	70. Nicht identifiziert	16.460		x	Blau
28. Benzol	4.452	100	x	Orange	71. Myosmin	17.216	94	x	Blau
29. Nicht identifiziert	4.519		x	Orange	72. Nicotyrin	17.807	90	x	Blau
30. Essigsäure	5.055	86	x	Orange	73. Nicht identifiziert	18.002		x	Blau
31. Nicht identifiziert	5.141		x	Orange	74. 2,3'-Dipyridyl	18.618	94	x	Blau
32. Nicht identifiziert	5.647		x	Orange	75. Nicht identifiziert	18.721		x	Blau
33. Nicht identifiziert	5.756		x	Orange	76. Nicht identifiziert	19.294		x	Blau
34. 1-Hydroxy-2-propanon	6.073	80	x	Orange	77. Nicht identifiziert	19.611		x	Blau
35. Nicht identifiziert	6.165		x	Orange	78. Nicht identifiziert	20.093		x	Blau
36. Nicht identifiziert	6.220		x	Orange	79. Nicht identifiziert	20.190		x	Blau
37. Toluol	6.280	100	x	Orange	80. Nicht identifiziert	20.269		x	Blau
38. Hexamethylcyclotrisiloxan	6.506	91	x	Orange	81. Nicht identifiziert	20.501		x	Blau
39. Nicht identifiziert	7.231		x	Orange	82. Nicht identifiziert	20.855		x	Blau
40. Nicht identifiziert	7.530		x	Orange					
41. Propylenglykol	7.737	100	x	Grün					
42. m-Xylol	8.048	100	x	Grün					
43. p-Xylol	8.048	100	x	Grün					

*Die Konzentrationen dieser Verbindungen im Dampf von E-Zigaretten lagen zu nahe an den Blindwerten bzw. den Gehalten der Laborluft, um sie definitiv Emissionen aus E-Zigaretten zuzuordnen.

Säule	Rtx®-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (Art.-Nr. 19915)			
Probe				
Konz.:	Ein 40-mL-Zug von Dampf aus einer E-Zigarette, eingeatmet mithilfe einer gasdichten Spritze zur Nachahmung des sog. "Dampfens".			
Injektion	Direkt			
Ofen				
Ofentemperatur:	35 °C (1 min) auf 250 °C mit 11 °C/min (4 min)			
Trärgas	He, konstanter Fluss			
Flussrate:	2.0 mL/min bei 35 °C			
Detektor	MS			
Modus:	Scan			
Scan-Programm:				
	Gruppe	Startzeit (min)	Scanbereich (amu)	Scanrate (Scans/sec)
	1	0	15-550	5.2
Temperatur der Transferline:	250 °C			
Analysatortyp:	Quadrupol			
Ionenquellentyp:	Extraktor			
Extraktorlinse:	6 mm ID			
Ionenquellentemperatur:	230 °C			
Quadrupol-Temperatur:	150 °C			
Elektronenenergie:	70 eV			
Tuning-Typ:	BFB			
Ionisationsmodus:	El			
Vorkonzentrator	Markes UNITY™			
Gerät	Agilent 7890B GC & 5977A MSD			
Danksagung	Markes			

Blindproben

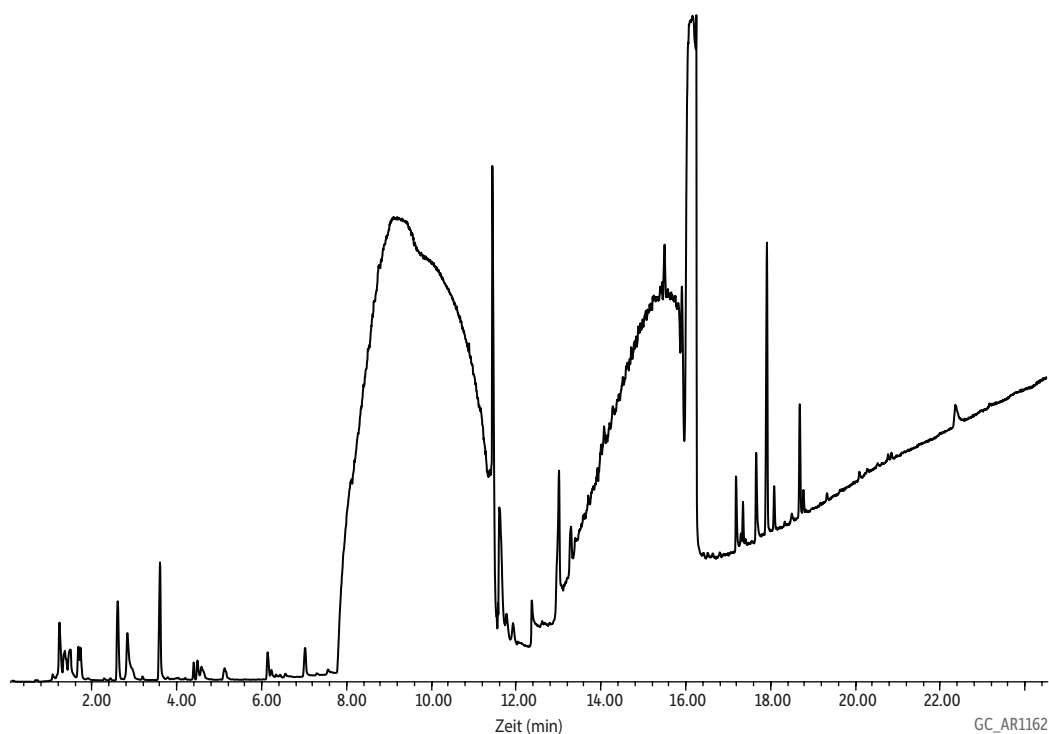
Die in leere Edelstahlröhrchen (d. h. ohne Sorbens) injizierten und mithilfe der TD-GC-MS-Methode analysierten 1- μ L-Aliquote der E-Liquids führten zur Bildung von Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein. Die Konzentrationen dieser drei Verbindungen erhöhten sich jedoch nicht, wenn 1- μ L-Aliquote der E-Liquids in gefüllte Thermodesorptionsröhrchen (d. h. Mehrbett-Sorbens) injiziert und anschließend mithilfe der TD-GC-MS-Methode analysiert wurden. Diese beiden Beobachtungen decken sich mit der Hypothese, dass eine Pyrolyse von Propylenglykol und/oder Glycerin innerhalb des TD-GC-MS-Systems selbst und nicht im Sorbens des Thermodesorptionsröhrchens (d. h. im Mehrbett-Sorbens) stattfand. Es war jedoch nicht klar, an welchem Punkt innerhalb des TD-GC-MS-Systems die Pyrolyse stattfand (d. h. in der Kühlfalle, während des ballistischen Aufheizens oder in den beheizten Transferlines). Trotzdem war die Pyrolyse für 14 bis 23% der in dieser Studie beobachteten Konzentrationen von Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein im Dampf verantwortlich. Die oben erwähnten prozentualen Anteile wurden durch Vergleich der Carbonyl-/Nikotin-Verhältnisse aus den leeren Edelstahlröhrchen und den gefüllten Thermodesorptionsröhrchen mit den 40-mL-Zug-Proben abgeschätzt. Außerdem war die Laborluft manchmal eine Quelle für bestimmte VOCs; diese Konzentrationen (z.B. im unteren ppbv-Bereich) waren jedoch oft deutlich niedriger als die Konzentrationen in den E-Zigaretten (z.B. im unteren bis mittleren ppmv-Bereich). Zukünftige Forscher sollten sich der Gehalte ihrer Laborluft und der potenziellen Pyrolyse innerhalb des TD-GC-MS-Systems bewusst sein und entsprechende Anpassungen ihrer Grenzwerte und/oder des Systemuntergrunds vornehmen. Dies lag außerhalb des Umfangs der vorliegenden Arbeit; jedoch sollte man sich in Zukunft darauf konzentrieren, den Beitrag der Pyrolyse zu reduzieren, zum Beispiel durch Anpassung der Temperaturen der Transferlines, der Aufheizraten, der Flussraten usw.

Vorteile/Einschränkungen/Zukünftige Forschung

Wissenschaftler wie Goniewicz et al. verfügen über spezielle Rauchmaschinen, mit denen sich "realistische Rauchszenarien" simulieren ließen (z. B. ein 1.8 Sekunden langer Zug mit einem 10 Sekunden langen Intervall zwischen den Zügen). Diese Rauchszenarien verraten möglicherweise mehr über den Dampf von E-Zigaretten und sind vielleicht auch genauer als die in dieser Untersuchung verwendete einfache Probenahmeverrichtung (Abbildung 1). Dennoch ist die vorliegende Arbeit insofern bedeutsam, da sie zeigt, dass die verwendeten analytischen Methoden hinreichend empfindlich sind, um einen einzigen 40-mL-Zug zu analysieren. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass ein Rauchszenario mit einem 4 Sekunden langen Zug und einem 10 Sekunden langen Intervall zwischen 10 Zügen mit der einfachen Probenahmeverrichtung (Abbildung 1) manuell durchgeführt wurde. Die Ergebnisse dieser Probe mit 10 Zügen sind in Abbildung 8 dargestellt. Diese Probe zeigte einige früh eluierende Verbindungen (eingestuft als identifiziert, vorläufig identifiziert und nicht identifiziert), die in der Probe mit nur einem Zug (Abbildung 7) nicht identifiziert wurden. Allerdings wurden die Peaks von Propylenglykol und Glycerin, die in der Probe mit nur einem Zug bereits überladen waren, in der Probe mit 10 Zügen so groß, dass die meisten der vorher in der Probe mit nur einem Zug identifizierten Peaks aufgrund der Interferenz mit Propylenglykol und Glycerin verloren gingen. Außerdem führte diese Überladung mit Propylenglykol und Glycerin zur Kontamination des Thermodesorptionssystems Markes UNITY™, so dass eine zeitaufwändige Reinigung erforderlich war, um Verschleppungen zu vermeiden.

Wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse der Blindproben erwähnt, sollten sich zukünftige Forscher über die Pyrolysebedingungen innerhalb des TD-GC-MS-Systems und mögliche Auswirkungen auf die Konzentrationen von Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein im Dampf bewusst sein. Für diese Carbonylverbindungen sind alternative Probenahme- und Analyseverfahren (z. B. DNPH-beschichtete feste Sorbentien) verfügbar, mit denen sich die Pyrolyseproblematik umgehen ließe. Sie haben jedoch den Nachteil, dass zeitaufwändige Lösemittelextraktionen erforderlich sind und dass es nicht möglich ist, in einem einzigen 40-mL-Zug eine derart große Anzahl von Verbindungen zu scannen (wie z. B. die 82 in dieser Studie beobachteten VOCs und SVOCs). Zukünftige Untersuchungen zum Dampf von E-Zigaretten sollten sich auf die Optimierung der Parameter zur thermischen Desorption konzentrieren, um deren Beitrag zur Pyrolyse durch Justierung der Temperaturen der Transferlines, der Aufheizraten, der Flussraten usw. zu reduzieren. Insgesamt ist die vorliegende Methode als einfach durchzuführendes und schnelles Screening-Verfahren für zahlreiche VOCs und SVOCs im Dampf von E-Zigaretten voraussichtlich gut geeignet.

Abbildung 8: Zehn 40-mL-Züge von Dampf aus einer E-Zigarette wurden in einem Thermodesorptionsröhrchen aufgefangen und mithilfe der GC-MS-Methode analysiert.



Säule	Rtx®-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (Art.-Nr. 19915)								
Probe									
Konz.:	Zehn 40-mL-Züge von Dampf aus einer E-Zigarette, eingezogen mithilfe einer gasdichten Spritze zur Nachahmung des sog. „Dampfens“								
Injektion	Direkt								
Ofen									
Ofentemperatur:	35 °C (1 min) auf 250 °C mit 11 °C/min (4 min)								
Trägergas	He, konstanter Fluss								
Flussrate:	2.0 mL/min bei 35 °C								
Detektor	MS								
Modus:	Scan								
Scan-Programm:									
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Gruppe</th> <th>Startzeit (min)</th> <th>Scanbereich (amu)</th> <th>Scanrate (Scans/sec)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>15-550</td> <td>5.2</td> </tr> </tbody> </table>	Gruppe	Startzeit (min)	Scanbereich (amu)	Scanrate (Scans/sec)	1	0	15-550	5.2
Gruppe	Startzeit (min)	Scanbereich (amu)	Scanrate (Scans/sec)						
1	0	15-550	5.2						
Temp. Transferline:	250 °C								
Analysatortyp:	Quadrupol								
Ionenquellentyp:	Extraktor								
Extraktorlinse:	6 mm ID								
Ionenquellentemperatur:	230 °C								
Quadrupol-Temperatur:	150 °C								
Elektronenenergie:	70 eV								
Tuning-Typ:	BFB								
Ionisationsmodus:	EI								
Vorkonzentrator	Markes UNITY™								
Gerät	Agilent 7890B GC & 5977A MSD								
Danksagung	Markes								

Schlussfolgerungen

Im Zuge der rasant steigenden Beliebtheit von E-Zigaretten wendet sich die öffentliche Aufmerksamkeit zunehmend dem Thema Verbraucherschutz zu. Während sich die Wissenschaft bis heute in erster Linie für die Bestandteile der E-Liquids interessierte, signalisieren die hier vorgelegten Daten einen Bedarf für eine deutlich verstärkte Forschung zum chemischen Profil des Dampfes aus E-Zigaretten. Zu diesem Zweck beschäftigte sich die vorliegende Untersuchung mit der Entwicklung von Analysemethoden für sowohl Liquids als auch für Dampfproben. Die drei im Rahmen dieser Studie entwickelten Methoden nutzten eine Rtx®-VMS-Säule, eine proprietäre Phase von Restek, die ausgewählt wurde, um die erforderlichen Ressourcen zu reduzieren und einen einfachen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen.

Zur Bestimmung des Nikotingehalts der Liquids von E-Zigaretten wurden schnelle GC-FID-Methoden mit Helium oder Wasserstoff als Trägergas entwickelt. Diese Methoden wären für die schnelle Qualitätskontrolle von Liquids für elektronische Zigaretten geeignet. Außerdem wurde eine direkte GC-MS-Methode zur Bestimmung der Verunreinigungen in E-Zigaretten-Liquids entwickelt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Liquids für E-Zigaretten neben den auf dem Etikett vom Anbieter angegebenen Verbindungen (Propylenglykol, Glycerin und Nikotin) eine Vielzahl weiterer Substanzen enthielten. In dieser Untersuchung zeigten die Liquidprofile insgesamt 64 identifizierte (manche nur vorläufig) und nicht identifizierte Verbindungen, d. h. wesentlich mehr als die drei auf dem Produktetikett angegebenen Inhaltsstoffe.

Zur Analyse von Dampfproben wurde eine einfache, neuartige Probenahmeverrichtung entwickelt, um den Dampf der E-Zigaretten in ein Thermodesorptionsröhrchen zu ziehen, das anschließend thermisch extrahiert und mithilfe einer GC-MS-Methode analysiert wurde. Diese Methode lieferte nachweisbare Konzentrationen von 82 VOCs und SVOCs aus einem einzigen 40-mL-Zug und kann leicht in Labors eingesetzt werden, die nicht über eine Rauchmaschine verfügen. Es ist beachtenswert, dass einige der identifizierten Verbindungen bekanntermaßen schädlich für die menschliche Gesundheit sind. Diese Verbindungen wurden im Dampf, jedoch nicht im Liquid der E-Zigaretten nachgewiesen, was darauf hinweist, dass sie beim Verdampfungsprozess entstanden sind.

Es besteht kein Zweifel daran, dass die Liquids für E-Zigaretten und – noch wichtiger – der Dampf zahlreiche weitere Verbindungen enthalten als die, die auf dem Produktetikett angegeben sind. Da diese Verbindungen potenzielle Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben, sollte die Wissenschaft sich intensiver mit der Untersuchung des Dampfes befassen. Die darin enthaltenen chemischen Substanzen sollten eindeutig identifiziert werden; außerdem sollte man untersuchen, wie typisches Nutzungsverhalten mit den vorhandenen Expositionsgrenzwerten für die menschliche Gesundheit korreliert.

Danksagung

Markes International Inc., 11126-D Kenwood Road, Cincinnati, OH 45242

Literatur

- [1] A. Trtchounian, M. Williams, P. Talbot, Conventional and electronic cigarettes (e-cigarettes) have different smoking characteristics, *Nicotine Tob Res* 12 (2010) 905.
- [2] C.J. Brown, J.M. Cheng, Electronic cigarettes: product characterisation and design considerations, *Tob Control* 23 Suppl 2 (2014) ii4.
- [3] J.K. Pepper, T. Eissenberg, Waterpipes and Electronic Cigarettes: Increasing Prevalence and Expanding Science, *Chemical Research in Toxicology* 27 (2014) 1336.
- [4] K.E. Farsalinos, G. Romagna, D. Tsiapras, S. Kyrzopoulos, V. Voudris, Evaluating nicotine levels selection and patterns of electronic cigarette use in a group of "vapers" who had achieved complete substitution of smoking, *Subst Abuse* 7 (2013) 139.
- [5] C. Bullen, C. Howe, M. Laugesen, H. McRobbie, V. Parag, J. Williman, N. Walker, Electronic cigarettes for smoking cessation: a randomised controlled trial, *Lancet* 382 (2013) 1629.
- [6] P. Caponnetto, D. Campagna, F. Cibella, J.B. Morjaria, M. Caruso, C. Russo, R. Polosa, Efficiency and Safety of an eElectronic cigAreTte (ECLAT) as tobacco cigarettes substitute: a prospective 12-month randomized control design study, *PLoS One* 8 (2013) e66317.
- [7] M.L. Goniewicz, J. Knysak, M. Gawron, L. Kosmider, A. Sobczak, J. Kurek, A. Prokopowicz, M. Jablonska-Czapla, C. Rosik-Dulewska, C. Havel, P. Jacob III, N. Benowitz, Levels of selected carcinogens and toxicants in vapour from electronic cigarettes, *Tob Control* 23 (2014) 133.
- [8] W. Schober, K. Szendrei, W. Matzen, H. Osiander-Fuchs, D. Heitmann, T. Schettgen, R.A. Jorres, H. Fromme, Use of electronic cigarettes (e-cigarettes) impairs indoor air quality and increases FeNO levels of e-cigarette consumers, *Int J Hyg Environ Health* 217 (2014) 628.
- [9] L. Kosmider, A. Sobczak, M. Fik, J. Knysak, M. Zacierka, J. Kurek, M.L., Goniewicz, Carbonyl compounds in electronic cigarette vapors: effects of nicotine solvent and battery output voltage, *Nicotine Tob Res* 16 (2014) 1319.
- [10] E-Cig Reviews on the Best E-Cigarettes of 2014, *Ecigarette Reviewed* (2014). <http://ecigaretterevuewed.com> (Accessed January 12, 2015).
- [11] K.E. Farsalinos, R. Polosa, Safety evaluation and risk assessment of electronic cigarettes as tobacco cigarette substitutes: a systematic review, *Ther Adv Drug Saf* 5 (2014) 67.
- [12] 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, *Int J Environ Res Public Health* 10 (2013) 2500.
- [13] N. Ochiai, A. Tsuji, N. Nakamura, S. Daishima, D.B., Cardin, Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions, *J Environ Monit* 4 (2002) 879.
- [14] NIST Mass Spectrometry Data Center, U.S. Department of Commerce, 2014.
- [15] A. Rodgman, T.A. Perfetti, *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*, CRC Press, 2nd ed., 2013.
- [16] V.J. Coglian, Y. Grosse, R.A. Baan, K. Straif, M.B. Secretan, F. El Ghissassi, Meeting report: summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol., *Environ Health Perspect* 113 (2005) 1205.
- [17] IARC Working Group Lyon, 13-20 October 1987, Alcohol drinking, *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum* 44 (1988) 1.
- [18] Y.S. Stein, M.J. Antal, M. Jones, A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol, *Appl Pyrolysis*, 4 (1983) 283.
- [19] Toxicological Profile for Acrolein, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2007.
- [20] Electronic Cigarettes (e-Cigarettes), U.S. Food and Drug Administration (2014).