

Energiatehnoloogia instituut

**ÜHEKORDSETE E-SIGARETTIDE VEDELIKES  
LEIDUVATE RASKMETALLIDE MÄÄRAMINE  
KASUTADES ICP-MS MEETODIT**

**DETERMINATION OF HEAVY METALS IN DISPOSABLE E-  
CIGARETTE LIQUIDS BY ICP-MS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Markus Kärp

Üliõpilaskood: 213682EACB

Juhendaja: Jennie-Ry Lootus,  
doktorant-nooremteadur

Tallinn 2023

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

30.05.2023

Autor: Markus Kärp  
/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

30.05.2023

Juhendaja: Jennie-Ry Lootus  
/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

22.05.2023

Kaitsmiskomisjoni esimees: Oliver Järvik  
/ allkirjastatud digitaalselt /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Markus Kärp (sünnikuupäev 20.07.1999)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Ühekordsete e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide määramine kasutades ICP-MS meetodit“,

mille juhendaja on Jennie-Ry Lootus,

1.1. reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

*<sup>1</sup>Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

/ allkirjastatud digitaalselt /

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Markus Kärp, 213682  
**Õppekava:** EACB17/21, keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia  
**Juhendaja:** doktorant-nooremteadur Jennie-Ry Lootus (100%), 5188372

### Lõputöö teema:

„Ühekordsete e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide määramine kasutades ICP-MS meetodit“

„Determination of heavy metals in disposable e-cigarette liquids by ICP-MS“

### Lõputöö eesmärgid:

1. Määrata jälgelementide sisaldused ühekordsete e-sigarettide vedelike proovides kasutades ICP-MS meetodit.
2. Analüüsida ja võrrelda tulemusi ning hinnata ühekordsete e-sigarettide vedelike potentsiaalset kahjulikkust inimese tervisele.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja eesmärkide seadmine	20.12.2022
2.	Eksperimentaalsete katsete kavandamine ja läbiviimine	07.02.2023
3.	Andmete analüüsimine ja täiendavate katsete teostamine	28.03.2023
4.	Kirjanduse ülevaate koostamine	26.04.2023
5.	Tulemuste kokkuvõtte ja järelduste tegemine	23.05.2023
6.	Lõputöö pealkirja sõnastamine	22.05.2023
7.	Lõputöö kirjutamine ja vormistamine	30.05.2023

**Töö keel:** eesti

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** 30.05.2023

**Üliõpilane:** Markus Kärp 30.05.2023  
/ allkirjastatud digitaalselt /

**Juhendaja:** Jennie-Ry Lootus 30.05.2023  
/ allkirjastatud digitaalselt /

**Programmijuht:** Oliver Järvik 30.05.2023  
/ allkirjastatud digitaalselt /

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	10
1.1. Ülevaade elektroonilistest sigarettidest .....	10
1.2. Raskmetallid.....	12
1.2.1. Raskmetallide kahjulikkus inimese tervisele .....	13
1.2.2. Jälgelementide analüüsimeetodid .....	15
1.3. E-sigarettide vedelike varasemad analüüsid .....	16
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	19
2.1. Katsetoodika .....	19
2.1.1. Materjalid.....	19
2.1.2. Katsete teostamine.....	19
2.2. Katsetulemused ja järeldused .....	20
2.2.1. Ühekordsete e-sigarettide vedelike analüüsil saadud tulemused .....	22
2.2.2. Järeldused.....	27
KOKKUVÕTE .....	31
ABSTRACT .....	33
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	35
LISAD .....	40
Lisa 1. Analüüsitud jälgelementide kontsentratsioonid kõikide proovide lõikes .....	40

## EESSÕNA

Bakalaureusetöö teema ja eesmärk said sõnastatud koostöös Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi doktorant-nooremteadur Jennie-Ry Lootuse ja vanemteadur Oliver Järvikuga. Eksperimentaalsed katsed viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi laborites.

Soovin tänada enda juhendajat Jennie-Ry Lootust, kes õpetas mulle labori ohutustehnikat, erinevate proovide ettevalmistusprotsessi ning koolitas mind välja töötamaks ICP-MS seadmega. Samuti soovin tänada Energiatehnoloogia instituudi direktorit Alar Konistit ning vanemteadur Oliver Järvikut, kes võimaldasid hankida antud töö jaoks vajalikke vahendeid ning andsid loa teostada katsed Energiatehnoloogia instituudi laborites.

Käesoleva töö eesmärkideks on määrata raskmetallide kontsentratsioone Eestis müügilolevate ühekordsete elektrooniliste sigarettide vedelikes, analüüsida ja võrrelda saadud tulemusi ning hinnata ühekordsete e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide potentsiaalset kahjulikkust inimese tervisele. Selleks valiti 8 erinevat ühekordset e-sigaretti 5 tootemargi seast. Kasutades ICP-MS meetodit määrati 28 jälgelemendi (sh raskmetallide) kontsentratsioonid. Esindatud olid nikotiiniga, nikotiinivabad, mentoolimaitsetised ja tubakamaitsetised elektroonilised sigaretid.

Märksõnad: ühekordne e-sigarett, ICP-MS, raskmetallid, bakalaureusetöö

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

AAS – aatomabsorbtsioonispektroskoopia (*atomic absorption spectroscopy*)

AES – aatomemissioonspektroskoopia (*atomic emission spectroscopy*)

OES – optilise emissiooni spektromeetria (*optical emission spectrometry*)

ICP-MS – induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

XRF – röntgenfluorestsents (*X-ray fluorescence*)

HPLC-MS – kõrgefektiivne vedelikkromatograafia massispektromeetria (*high performance liquid chromatography mass spectrometry*)

GC-MS – gaaskromatograafia massispektromeetria (*gas chromatography mass spectrometry*)

KED – eraldamine kineetilise energia barjääri kaudu (*kinetic energy discrimination*)

## SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on e-sigarettide kasutus kogunud populaarsust üle terve maailma. Näiteks väidetakse Ameerika Ühendriikides läbiviidud küsitluses, et 14,1% keskkooli ja 3,3% põhikooli õpilastest tarvitavad regulaarselt e-sigarette. [1] Isegi kui elektroonilisi sigarette kujutletakse kui vähemkahjulikke alternatiive võrreldes traditsiooniliste põletatavate tubakatoodetega, sisaldavad e-sigarettide vedelikud mitmeid potentsiaalselt kahjulikke koostisosasid, näiteks raskmetalle. Raskmetallid võivad põhjustada erinevaid terviserikkeid, kahjustades peamiselt inimeste südameveresoonekonda, hingamisteid ja närvisüsteemi [2]–[9]. Kuna varasemate uuringute tulemustena on leitud, et erinevate tootjate e-sigarettides sisalduvate raskmetallide kontsentratsioonid erinevad üksteisest märkimisväärselt, on e-sigarettide uurimine äärmiselt oluline [10]–[12].

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli määrata raskmetallide kontsentratsioone Eestis müüdavate ühekordsete e-sigarettide vedelikes kasutades induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodit. Saadud tulemuste põhjal analüüsiti ja võrreldi uuritud e-sigarettide proove ning hinnati elektrooniliste sigarettide vedelikes sisalduvate raskmetallide potentsiaalset negatiivset mõju inimese tervisele.

Elektrooniline sigarett on oma olemuselt üks paljudest nikotiini manustamise viisidest; esmakordselt võeti e-sigaretid kasutusele aastal 2003 Hiinas [13]. Kusjuures esimesed e-sigaretid olid korduvkasutatavad – neid oli võimalik uuesti täita ning ka laadida. Erinevalt korduvkasutatavast seadmest on ühekordse e-sigareti kasutamisega väga lühike, samas on need mugavaks lahenduseks inimestele, kes soovivad proovida suitsetamist ilma korduvkasutatava seadme ostmiseta [14], [15]. Ühekordsed e-sigaretid koosnevad aurustist, mahutist, milles hoistatakse vedelikku, ning väikesest akust. Seadme kasutamiseks tuleb inhaleerida läbi sigareti huuliku osa, misjärel aurustub reservuaaris olev vedelik ja jõuab inimese kopsu. Selle tulemusena satub manustatud nikotiin inimese vereringesse. [16] Varasemad uuringud on näidanud, et e-sigarettide aerosoolid võivad sisaldada erinevaid mürgiseid aineid, näiteks raskmetalle, lenduvaid orgaanilisi ühendeid ja polütsükliilisi aromaatsid süsivesinikke. [11], [17], [18]

Raskmetallideks nimetatakse üldjuhul metalle, mille erimass on suurem kui  $5 \text{ g/cm}^3$ . Sellesse kategooriasse kuulub ligikaudu 40 elementi. Raskmetallid nagu Cd, Ni, As, Hg, Pb on juba väga madalatel kontsentratsioonidel toksilised. Raskmetallid võivad sattuda inimese organismi näiteks toidu ja vee kaudu, massiläbikandel läbi naha või ka sissehingamisel. Seejärel jõuavad need inimese vereringesse ja sealt edasi



siseorganitesse. [2] Raskmetallid võivad põhjustada mitmeid erinevaid terviserikkeid. On tõestatud, et osad raskmetallid võivad häirida koguni kõiki organeid ja keha funktsioone. Samuti on paljud raskmetallid kantserogeensed. [2]–[9]

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade e-sigarettidest ja nende kasutusest ning varasematest uuringutest, mis on käsitletud e-sigarettides leiduvaid raskmetalle. Lisaks keskendutakse kirjanduse ülevaates raskmetallidele ning nende negatiivsetele mõjudele inimese tervisele ja tuuakse välja raskmetallide erinevad analüüsimetodid. ICP-MS analüüsiks valiti kaheksa erinevat e-sigareti proovi viie tootja raames. Kõiki e-sigarette oli paralleelkatsete teostamiseks kaks tükki. Kaheksast proovist seitse olid erinevat sorti mentoolimaitsetelised e-sigaretid (kusjuures üks neist seitsmest oli nikotiinivaba) ning üks tubakamaitseteline. Töö eksperimentaalses osas antakse ülevaade kasutatud katsemetoodikast ning tuuakse välja valitud ühekordsete elektrooniliste sigarettide vedelike uurimisel saadud tulemused. Lisaks keskendutakse proovide omavahelisele võrdlusele; töö tulemusena on võimalik hinnata uuritud e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide potentsiaalset negatiivset mõju inimese tervisele.

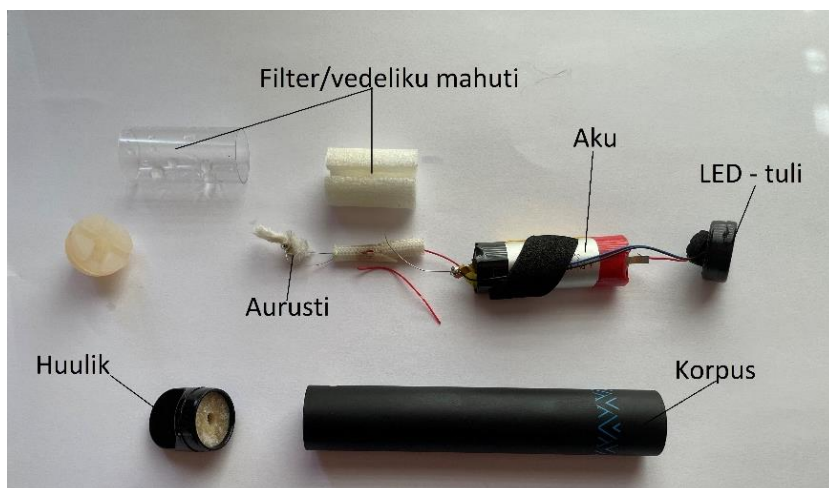
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Selles peatükis antakse ülevaade e-sigarettidest ning nende kasutusest, elektroonilisi sigarette puudutavatest regulatsioonidest ja varasematest uuringutest, mis on käsitletud e-sigarettides leiduvaid raskmetalle. Lisaks keskendutakse kirjanduse ülevaates raskmetallidele ning nende negatiivsetele mõjudele inimese tervisele ja tuuakse välja jälgelementide (ja nende hulka kuuluvate raskmetallide) erinevad analüüsimeetodid.

## 1.1. Ülevaade elektroonilistest sigarettidest

Elektrooniline sigarett on oma olemuselt üks paljudest nikotiini manustamise viisidest (näiteks veel nikotiinipadjad, kuumutatav tubakas, tavalised sigaretid). Esmakordselt võeti elektroonilised sigaretid kasutusele aastal 2003 Hiinas [13]. Kusjuures esimesed e-sigaretid olid korduvkasutatavad – neid oli võimalik uuesti täita ning ka laadida. Erinevalt korduvkasutatavast seadmest on ühekordse e-sigareti kasutusiga väga lühike, samas on need mugavaks lahenduseks inimestele, kes soovivad suitsetamist proovida ilma korduvkasutatava seadme ostmiseta [14], [15]. Kuna laadimine või täitevedeliku lisamine pole tavaliselt võimalik, jõuab seade pärast kasutust tihtipeale olmeprügisse; vaid pooled ühekordsetest e-sigarettidest jõuavad elektroonikajäätmete sekka [19].

Ühekordsed e-sigaretid koosnevad aurustist, mahutist, milles hoiustatakse vedelikku, ning väikesest akust (joonis 1.1). See teeb nende ehituse küllaltki lihtsaks, sest seadmes ei ole palju komponente. Seadme kasutamiseks tuleb inhaleerida läbi sigareti huuliku osa. Sensor tuvastab mahvi ning käivitab seadme aurusti, reservuaaris olev vedelik aurustub ja tekkinud aur suunatakse õhuga huulikust välja. Aur satub inimese kopsu ning selle tulemusena jõuab manustatud nikotiin vereringesse. [16]



Joonis 1.1 Ühekordse e-sigareti komponente kujutav joonis

Viimastel aastatel on e-sigarettide kasutus kogunud populaarsust üle terve maailma, olles kõige levinum just noorte seas. Ühes Ameerika Ühendriikides läbiviidud küsitluses väidetakse, et lausa 14,1% keskkooli ja 3,3% põhikooli õpilastest tarvitavad regulaarselt e-sigaretti. [1] Arvatakse, et elektrooniliste sigarettide kasutus noorte seas sõandab noori ka rohkem traditsioonilisi sigarette proovima [20]. Kuna elektroonilised sigarettid on niivõrd laialdaselt kasutusel, tekitab e-sigarettide potentsiaalne negatiivne mõju inimese tervisele ning keskkonnale palju küsimusi [14], [15].

Üks peamisi ühekordsete e-sigarettidega seotud terviseriske tuleneb kokkupuutest ohtlike ja kahjulike kemikaalidega. Isegi kui elektroonilisi sigarette kujutletakse kui vähemkahjulikke alternatiive võrreldes traditsiooniliste põletatavate tubakatoodetega, koosnevad e-sigarettide vedelikud mitmetest potentsiaalselt kahjulikest koostisosadest, mis võivad sisaldada näiteks nikotiinis, täitevedelike maitsestajates ja muudes kemikaalides, mis hõlbustavad aerosoolide tekitamist. Uuringud on näidanud, et e-sigarettide aerosoolid võivad sisaldada erinevaid mürgiseid ühendeid, näiteks raskmetalle, lenduvaid orgaanilisi ühendeid ja polütsüklilisi aromaatsiseid süsivesinikke, mis on teadaolevad kantserogeenid. Eelmainitud kemikaalide mõju tervisele ei ole veel täielikult selge, kuid on teada, et nad põhjustavad negatiivset mõju hingamisteedele ja südame-veresoonkonnale. [11], [17], [18]

Veel üks ühekordsete e-sigarettide kasutusega kaasnevaid murekohti on nende kahjulik mõju keskkonnale ja ökosüsteemile. Nagu järeldub seadme nimest, on ühekordne e-sigarett loodud ühekordseks kasutuseks; see kasvatab omakorda elektroonikajäätmete hulka, mis niigi iga aastaga üha suuremas kasvutrendis on olnud. Samuti sisaldavad e-sigarettides kasutatavad akud keskkonnale kahjulikke raskmetalle nagu plii ja

kaadmium, mis võivad valede taaskasutusmeetmetega lekkida maapinda, veekogudesse või atmosfääri. [21]

Nagu kõigil teistel tubakatoodel on ka elektrooniliste sigarettide vedelikele kehtestatud Eesti Vabariigi tubakaseadusega mitmeid erinevaid nõudeid. Näiteks ei tohi Eestis müüdavatel nikotiini sisaldavatel vedelikel ületada nikotiinisaldus 20 mg/ml. [22] See nõue tuleneb Euroopa Liidu poolt kehtestatud direktiivist [23]. Lisaks, ei tohi vedelikud sisaldada ühtegi ainet (näiteks vitamiinid ja muud lisaained), mis võiks tarbijale jätta mulje, et toode on tervislik. Samuti ei ole lubatud e-vedelikus kasutada erinevaid stimulante nagu kofeiin ja tauriin. Vedelikke tuleb valmistada ainult kõrge puhtusega koostisosadest ning pakendil märkimata jäetud koostisosad võivad esineda vaid mikrokogustes. Eestis müüvad e-sigarettide vedelikud ei tohi peale tubaka ja mentooli sisaldada ühtegi muud lõhna- ega maitseainet. [22] Samasuguseid regulatsioone on kehtestanud ka mõned teised Euroopa Liidu riigid (Leedu, Soome, Ungari, Madalmaad ja Taani) [24].

## 1.2. Raskmetallid

Raskmetallideks nimetatakse üldjuhul metalle, mille erimass on suurem kui 5 g/cm<sup>3</sup>. Sellesse kategooriasse kuulub ligikaudu 40 elementi. Peamiselt leidub raskmetalle kivimites, maapinnas ja veekogudes, kuid neid võib leida ka osakestena atmosfääris. [25] Raskmetalle nagu Mo, Mn, Cu, Ni, Fe, Zn liigitatakse olulisteks, kuna madalatel kontsentratsioonidel mängivad need suurt rolli inimese metabolismis. Selliste vajalike raskmetallide puudus mõjub inimese tervisele negatiivselt. Raskmetallid nagu näiteks Cd, Ni, As, Hg, Pb on aga juba väga madalatel kontsentratsioonidel toksilised ning seetõttu liigitatakse eelmainitud (ja paljud teised) raskmetallid mittevajalike raskmetallide hulka. Mitmed raskmetallid on olulised ka põllumajanduse valdkonnas, olles hädavajalikud taimedele. Taimedes toimivad osad raskmetallid kofaktorina, aktiveerides ensüüme ning mõjutades taimede plastilisust, konduktiivsust ning katioonide stabiilsust. [2]

Tööstuste, kodumajapidamiste, põllumajanduse, meditsiini või muude tehnoloogiliste protsesside (kuid ka looduslike nähtuste, näiteks vulkaanipursete) tulemusena paiskuvad raskmetallid keskkonda, kus need lagunevad aeglaselt või ei lagune üldse. Raskmetallid on ohtlikud, need ei ole biolagunevad ja püsivad keskkonnas pikka aega. [2] Raskmetallidele on Euroopa Liidu tasandil kehtestatud mitmeid regulatsioone. Näiteks on reguleeritud raskmetallide lubatud kogused pakendites, kosmeetikatoodetes, toidus ja olmevees. [26]–[28] Tabelis 1.1 on toodud mõned Euroopa Liidu veedirektiivis

kehtestatud raskmetallide maksimaalsed kontsentratsioonid vees, mida tarvitatakse joogiks ja muudeks olmelisteks tegevusteks [28].

Tabel 1.1 Euroopa Liidu veedirektiivis kehtestatud piirnormid raskmetallide sisalduse kohta joogivees [28]

Raskmetall	Kontsentratsiooni piirnorm, ppb
Antimon (Sb)	10
Arseen (As)	10
Boor (B)	1500
Kaadmium (Cd)	5
Kroom (Cr)	25
Vask (Cu)	2000
Plii (Pb)	5
Elavhõbe (Hg)	1
Nikkel (Ni)	20
Seleen (Se)	20
Uraan (U)	30

### 1.2.1. Raskmetallide kahjulikkus inimese tervisele

Raskmetallid võivad sattuda inimese organismi näiteks toidu ja vee kaudu, massiläbikandel läbi naha või ka sissehingamisel. Seejärel jõuavad raskmetallid inimese vereringesse ja sealt edasi siseorganitesse. [2] Järgnevalt on toodud ülevaade mõnedest raskmetallidest ja nende kahjulikest mõjudest inimese organismile.

Kaadmiumit peetakse väga toksiliseks raskmetalliks ning see on teadaolev kantserogeen. Pikaajaline kokkupuude kaadmiumiga võib tekitada inimestes kopsuvähki ja kahjustada neerusid. Kaadmiumi kroonilise mürgistuse tõttu võib inimestel tekkida ka kopsupõletik, nõrkusehood, palavik, valu rinnus; raskematel juhtudel võib mürgistus lõppeda surmaga. On leitud, et kaadmiumil esineb koosmõju teiste elementidega nagu Fe, Ca, Mg, Se, mille toimel võib muutuda või olla häiritud mitmete tähtsate organite funktsionaalsus ja areng. Veel kahjustab kaadmium immuunsüsteemi toimimist, kuna see hävitab T-rakke, NK-rakke, makrofaage ja B-rakke. Meestel võib kaadmium vähendada viljakust, häirides munandite ja eesnäärme tööd ja muutes hormonaalset tasakaalu. Samuti on teada, et kõrge Cd kontsentratsioon õhus võib tekitada lõhnataju vähenemist, neerupuudulikkust, hingamisteede ärritust ja kroonilist riniiti. [2]

Arseeni peetakse samuti üheks kõige toksilisemaks raskmetalliks. Peamiselt võib inimene saada arseenimürgistust saastunud joogiveest. Arseen võib sattuda organismi ka sissehingamisel, läbi naha ja toiduga. Toitudest on kõige arseenirikkamad mereannid ja kala, mille söömisel arseeni tase veres ajutiselt tõuseb. Üldjuhul väljub aga As kehast muutumatul kujul ning tervisele ohtu ei kujuta. Akuutne mürgistus väikestes kogustes põhjustab oksendamist ja kõhulahtisust, kuid möödub tavaliselt iseenesest ning ilma ravita. Letaalne kogus arseeni on inimese jaoks 100-300 mg. Pikaajalise kokkupuute tulemusel võivad tekkida häiringud kõikides kehasisestes funktsioonides ning kroonilise mürgistuse puhul võib inimene põdeda läbi erinevaid haiguseid, millest kõige tõsisem on pahaloomuline kasvaja. Näiteks võivad kroonilise arseenimürgistuse puhul tekkida nahahaigused, seedetrakti defektid, südame-veresoonkonna häiringud, neuroloogilise süsteemi häiringud, suguelundkonna defektid, hingamisteede haigused jpm. [3]

Krooniline kokkupuude nikliga tekitab inimestel kopsuvähki, kroonilist bronhiiti ja häirib üleüldiselt kopsude tegevust. Nikli aurude sissehingamine tekitab hingamisteede vähki, astmat ja probleeme põsekoobastega. Kõige suuremat kahju tekitab niklimürgistus neerudele, põhjustades erinevaid neeruhaiguseid, millest levinuimad on kasvajalaadsed moodustised. Niklil on omadus akumulieruda rakutuumas, mis teebki selle elemendi inimese jaoks kantserogeenseks. Lahustuvad nikliühendid eralduvad kudedest kiiremini kui mitte-lahustuvad, mis teevad neist võimsamad kantserogeenid. [2]

Inimese organismis tekib elavhõbeda mürgistus vaid teatud dooside ja kokkupuute sageduse korral. Sissehingamisel või toiduga organismi sattunud elavhõbe mõjutab erinevaid kehaosi. Kõige rohkem häirib elavhõbe aju tegevust – metalliline elavhõbe võib läbida aju ümbritsevaid veresooni ning sadestuda läbi platsenta ka loote ajju. On leitud, et metalliline elavhõbe on potentsiaalne kantserogeen, kuid uuringud ei ole olnud lõplikud ning elavhõbedat otseselt kantserogeeniks ei peeta. [4] Akuutsel kokkupuutel elavhõbeda või elavhõbeda aurudega tekkiv bronhiit võib viia hingamispuudulikkuseni. Kokkupuude elavhõbeda sooladega võib väljenduda häiringutena seedetraktis ja neerudes. Krooniline kokkupuude elavhõbedaga kutsub esile kergemaid sümptomeid nagu näiteks neuroloogiline düsfunktsioon, nõrkus, väsimus, anoreksia ja kaalukaotus. [5]

Plii kõrge kontsentratsioon veres võib põhjustada raseduse katkemist ja ka alakaalulisi vastündinuid. Plii kantserogeensuse kohta ei ole selget tõendusmaterjali, kuna läbi viidud uuringud ei ole võtnud arvesse näiteks suitsetamise mõju ja muude kantserogeensete ainete olemasolu inimkehas. [6] Sattudes vereringesse väljub osa pliiist uriiniga, ülejäänud osa seob end punaste verelibledega ja akumulierub luudes. Selle tõttu mõõdetakse plii sisaldust inimese kehas selle kontsentratsiooni järgi veres ja

luudes. Veres sisalduv plii annab parema ülevaate akuutsest kokkupuutest ning luudes sisalduv plii kroonilisest kokkupuutest. [7] Plii avaldab mõju peaaegu kõikidele organitele, kuid kahjustab kõige rohkem inimese närvisüsteemi. Krooniline kokkupuude pliiga vähendab inimeste närvisüsteemi kognitiivsust ja põhjustab verevaesust. Eriti ohtlik on plii lastele ja noorukitele, kuna nende koed on pehmemad kui täiskasvanutel. Laste puhul võib kokkupuude pliiga põhjustada õppimishäireid, käitumisprobleeme ja madalamat intellekti taset. [8]

Antimon on element, mida kasutatakse tööstuses pooljuhtide, infrapuna detektorite ja diodide valmistamisel. Igapäevaselt satub inimese organismi ligikaudu 5 µg antimoni. Antimoni mürgistus on tavaliselt tingitud ravimitest või kokkupuutest töökohas. On leitud, et teatud antimoniühendid on kantserogeensed. Kuna antimoniühendid on raskesti lahustuvad, võivad need sissehingamisel sadestuda kopsudesse ja hingetorusse ning jääda sinna pikaks ajaks. Krooniline kokkupuude antimoniga võib põhjustada südame-veresoonkonna, seedetrakti, hammaste ja suguelundkonna probleeme. [9]

### **1.2.2. Jälgelementide analüüsimeetodid**

Jälgelementideks loetakse tavaliselt elemente, mille kontsentratsioonid proovides jäävad alla 1000 ppm. Raskmetallid kuuluvad jälgelementide hulka. Mõned allikad liigitavad raskmetallideks neid jälgelemente, mis on toksilised juba väga madalatel kontsentratsioonidel, teised jällegi tiheduse järgi (raskmetallideks loetakse jälgelemente, mille tihedus on suurem kui 5 g/cm<sup>3</sup>). [25], [29] Antud töös keskenduti raskmetallidele just nende toksilisuse tõttu, kuid edaspidi mainitud analüüsimeetodid sobivad üldjuhul kõikide jälgelementide määramiseks.

Jälgelementide määramiseks saab kasutada mitmeid erinevaid meetodeid, näiteks AAS, AES, ICP-MS ja XRF [30]. AAS (aatomabsorptsioonspektromeetria) meetodiga määratakse elementide kontsentratsioone resonantskiirguse neeldumise intensiivsuse järgi. AES (aatomemissioonspektroskoopia) meetod põhineb elementide poolt kiiratava kiirguse intensiivsuse mõõtmisel. XRF puhul registreeritakse elementidele iseloomulikku röntgenkiirgust. [31]

Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (ICP-MS) on üks kõige tundlikum ja enim kasutatav meetod jälgelementide tuvastamiseks ning kvantifitseerimiseks. Induktiivsidestunud plasma on enda olemuselt kõrgel temperatuuril (7000-9000 K) olev ioniseeritud gaas (tavaliselt argoon). [32] ICP-MS meetod võimaldab teostada kvantitatiivset analüüsi ning detekteerida suurt hulka elemente (enamik elemente perioodilisustabelis) [33]. Enne analüüsimist lahjendatakse proove lämmastikhappe (HNO<sub>3</sub>), vesinikkloriidhappe (HCl) või vesinikfluoriidhappe (HF) lahustega, vajadusel

kasutatakse homogeensete lahuste saamiseks kuumtöötlust [34]. Happe valik sõltub elementidest, mida määrata soovitakse, igal happel on kindlad elemendid ja maatriksid, millega need kõige paremini sobituvad. Näiteks sobib  $\text{HNO}_3$  hästi elementide nagu V, Cr, Ni, Cu, Ag, Cd, Hg, Al, Pb, As, Se lahustamiseks. HF on aga hea valik näiteks Ti, Mo, Sn, Sb ja W määramiseks. [35]

Saadud lahused juhitakse ICP-MS süsteemi, kus need pihustatakse aerosoolina argoonplasmasse. Plasmas aerosool kuivab, molekulid lagunevad aatomiteks ning aatomitelt eemaldub elektron, mille tõttu saavad aatomid positiivse laengu. Positiivselt laetud ioonid juhitakse tüüpiliselt kvadrupool massispektromeetrisse, kus need eraldatakse vastavalt nende massi-laengu suhtele. Detektoris tuvastatakse ja mõõdetakse valitud elementide kontsentratsioone. [33]

### **1.3. E-sigarettide vedelike varasemad analüüsid**

Elektroniliste sigarettide vedelikes sisalduvaid raskmetalle on uuritud ka varasemalt. Paljud uuringud keskenduvad kas korduvkasutatavate seadmete täitevedelikele või tekkivatele aerosoolidele [10]–[12], [36]–[39]; ühekordsetes e-sigarettides sisalduvaid vedelikke on uuritud vähe [11], [40], [41]. Korduvkasutatavate seadmete ehitus ja tööpõhimõte on sarnane ühekordsetele e-sigarettidele, kuid erinevus seisneb täitevedelikes. Korduvkasutatava e-sigareti puhul peab kasutaja e-sigaretti ise täitma, kuid ühekordne e-sigarett on täidetud juba tehases. Mitmetes uuringutes on kasutatud ICP-MS meetodit, kuid e-sigarette on uuritud ka HPLC-MS, GC-MS ja XRF meetoditega [10], [11], [36]–[40], [42].

Hessi ja kaasautorite töös [11] kasutati ICP-MS meetodit, et analüüsida raskmetallide sisaldust nii ühekordsetes e-sigarettides kui ka korduvkasutatavates e-sigarettides ning seda viie erineva tootja raames. Valitud täitevedelikud sisaldasid 1,6 – 1,8 mg/ml nikotiini, igalt tootjalt osteti 10 erinevat e-sigaretti. Uuringu tulemusena tuvastati küllaltki kõrgeid Cr, Pb, Mn ja Ni kontsentratsioone, mis võivad kujutada inimese tervisele pideva kasutuse korral tõsist ohtu. Proovides detekteeriti ka kaadmiumit, kuid selle raskmetalli sisaldus oli väga väike. Töö tulemusena leiti, et kõige suuremates kontsentratsioonides raskmetalle sisaldas ühe kindla tootja e-sigarett, kus leidus 22600 ppb niklit, 2110 ppb kroomi, 6910 ppb mangaani ning 205 ppb kaadmiumi. Teiste tootjate e-sigarettides leiduvate raskmetallide kontsentratsioonid olid üldjoontes kordades (40-400 korda) madalamad kui eelmainitud tootja e-sigaretis. Näiteks kõige madalam nikli kontsentratsioon oli ainult 58 ppb. Hessi ja kaasautorite tööst järeldubki, et raskmetallide kontsentratsioonid võivad erinevate tootjate lõikes varieeruda oluliselt. Järeldatakse, et inimese organismi sattuvate ja jäävate raskmetallide reaalset kogust



on väga keeruline hinnata; inimese tervisele selgema mõju välja selgitamiseks oleks tarvis viia läbi spetsiifilisemaid (näiteks aerosoole ja pikaajalisemat kontakti käsitlevaid) uuringuid. [11]

Enim uuritud elemendid, mis sisalduvad e-sigarettide vedelikes, on erinevate uuringute põhjal olnud As, Pb, Cd ja Cr. Samuti on mõningates uuringutes mõõdetud Sn, Sb, Hg ja Tl sisaldusi. [10], [11], [36]–[40], [42] Käesoleva töö autori andmetel on vaid ühes uuringus [12] analüüsitud rohkem elemente (23 jälgelementi ja seda 37 erineva e-sigareti vedelikus). Mara ja kaasautorite tehtud töö [12] tulemusena määratud jälgelementide kontsentratsioonid olid madalad (või koguni olematud), jäädes kordades alla eelmainitud Hessi ja kaasautorite töö [11] tulemustele. Ainsad elemendid, mida tuvastati absoluutselt kõikides proovides, olid As, Cr ja Li, kuid ka nende elementide kontsentratsioonid olid madalad, välistades tõenäoliselt nende potentsiaalse kahjulikkuse inimese organismile. Tabelis 1.2 on toodud mõned Mara ja kaasautorite poolt määratud elemendid ning nende elementide mõõdetud väikseimad ja suurimad kontsentratsioonid kõikide e-sigarettide lõikes. Näiteks oli suurim arseeni kontsentratsioon 11 ppb ja kroomi kontsentratsioon 40 ppb. [12] Võrdluseks on Euroopa Liidu veedirektiivis sätestatud maksimaalsed lubatud arseeni ja kroomi kontsentratsioonid joogivees vastavalt 10 ppb ja 50 ppb [28].

Tabel 1.2 Mara ja kaasautorite töös määratud väikseimad ja suurimad jälgelementide kontsentratsioonid e-sigarettide vedelikes [12]

Element	Väikseim tuvastatud kontsentratsioon, ppb	Suurim tuvastatud kontsentratsioon, ppb
Al	26	160
As	0,6	11
B	37	140
Ba	15	130
Be	0,057	0,12
Bi	0,089	0,3
Cd	0,12	1
Co	0,089	0,9
Cr	20	40
Cu	5,2	20
Fe	53	3000
Hg	4,5	14
Li	0,7	9
Mn	1,6	80
Mo	0,45	3
Ni	2,3	14
Pb	0,8	3
Sb	1,1	10
U	0,21	0,7

Eelmainitud kahe uuringu põhjal on selgelt näha, et erinevate tootjate e-sigarettide uurimine on äärmiselt oluline, kuna nendes sisalduvate raskmetallide kontsentratsioonid erinevad üksteisest märkimisväärselt.

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Selles peatükis antakse ülevaade kasutatud katsemetoodikast ning tuuakse välja valitud ühekordsete elektrooniliste sigarettide vedelike uurimisel saadud tulemused. Lisaks keskendutakse proovide omavahelisele võrdlusele; töö tulemusena on võimalik hinnata uuritud e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide potentsiaalset kahjulikkust inimese tervisele.

### 2.1. Katsemetoodika

#### 2.1.1. Materjalid

ICP-MS analüüsiks valiti kaheksa erinevat e-sigareti proovi viie tootja raames. Kõiki e-sigarette oli paralleelkatsete teostamiseks kaks tükki. Kaheksast proovist seitse olid erinevat sorti mentoolimaitsetelised e-sigaretid (kusjuures üks neist seitsmest oli nikotiinivaba) ning üks e-sigarett oli tubakamaitseteline. Kõikides nikotiini sisaldavates elektroonilistes sigarettides oli nikotiinisaldus 20 mg/ml. Ettevõtete mainekahju vältimiseks ei ole kasutatud valitud e-sigarettide kaubanduslikke nimesid, e-sigarettide vedelike proovidele on viidatud kui proov 1-8. Tabelis 2.1 on toodud töös kasutatud proovide loetelu ja kirjeldus. ICP-MS analüüsil kasutati kalibratsioonistandarditena SM68 Standard 1 ja SM68 Standard 2.

Tabel 2.1 Analüüsiks valitud ühekordsete e-sigarettide proovid

Proovi tähis	Kirjeldus
Proov 1	Ettevõtte 1 mentoolimaitseteline ühekordne e-sigarett
Proov 2	Ettevõtte 2 mentoolimaitseteline ühekordne e-sigarett
Proov 3	Ettevõtte 2 mentoolimaitseteline nikotiinivaba ühekordne e-sigarett
Proov 4	Ettevõtte 3 mentoolimaitseteline ühekordne e-sigarett
Proov 5	Ettevõtte 4 vänge mentoolimaitseteline ühekordne e-sigarett
Proov 6	Ettevõtte 4 mahe mentoolimaitseteline ühekordne e-sigarett
Proov 7	Ettevõtte 5 mentoolimaitseteline ühekordne e-sigarett
Proov 8	Ettevõtte 5 tubakamaitseteline ühekordne e-sigarett

#### 2.1.2. Katsete teostamine

Ühekordsete e-sigarettide vedelike proovide analüüsimiseks ICP-MS meetodiga tuli kõigepealt kätte saada e-sigarettide vedelik. Selle jaoks eemaldati e-sigareti tipus asuv huulik ning korpuses olev kummist tihend. Vedelik asus e-sigaretis sisseimbunud kujul

filtris. Igast filtrist pressiti välja ligikaudu 2,5 ml vedelikku, vedelikke hoiustati 50 ml tsentrifuugituubides. Pärast vedeliku eraldamist filtrist asetati kõik komponendid tagasi e-sigareti sisse ning e-sigarett suleti huulikuga. Kõik kasutatud elektroonilised sigaretid koguti kokku ning viidi elektrooniliste jäätmete kogumispunkti.

Tuubidest pipeteeriti analüüsiks 1 ml vedelikku, mis lahjendati homogeense proovi saamiseks 2% HNO<sub>3</sub> lahusega suhtes 1:9. Seadme kalibratsiooniks valmistati 1% HNO<sub>3</sub> maatriksiga SM68 Standard 1 ja SM68 Standard 2 standardlahused erinevates kontsentratsioonides (0,05 ppb; 0,1 ppb; 0,25 ppb; 0,5 ppb; 1 ppb; 2,5 ppb; 5 ppb; 10 ppb; 25 ppb; 50 ppb; 100 pb).

Ühekordsete e-sigaretide vedelikes sisalduvaid jälgelemente määrati Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS seadmega. Analüüsile eelnevalt jälgiti ja muudeti maksimaalse signaali saamiseks vastavalt vajadusele seadme parameetreid nagu argoonikulu ja ioonläätsede pinge. Tabelis 2.2 on toodud antud töös kasutatud ICP-MS seadme tööparameetrid. Ühesuguste massidega atomaarsete ja molekulaarsete ionide spektraalsete ülekattumiste vältimiseks kasutati nende eraldamiseks kineetilise energia barjääri (KED-režiimi). ICP-MS analüüsil tehti igast samanimelisest proovist kuus paralleelmõõtmist. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks ning seadme osade puhastamiseks kasutati pärast igat proovi 2% HNO<sub>3</sub> lahust.

Tabel 2.2 ICP-MS seadme tööparameetrid

Parameeter	Väärtus
Plasma võimsus, W	1550
Jahutusgaasi kulu, L/min	0,8
Kandegaasi kulu, L/min	0,99
Plasmat tekitava gaasi kulu, L/min	14
Ekstraktsiooni läätsele rakendatav pinge, V	-164,35
Sisemine koonus	Ni 39278
Välimine koonus	Pt 82880
Tõrviku kaugus välimisest koonusest, mm	5,0

## 2.2. Katsetulemused ja järeldused

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks oli määrata Eestis müüdavate ühekordsete e-sigaretide vedelikes sisalduvate raskmetallide kontsentratsioone kasutades ICP-MS meetodit, analüüsida ja võrrelda saadud tulemusi ning hinnata ühekordsete e-

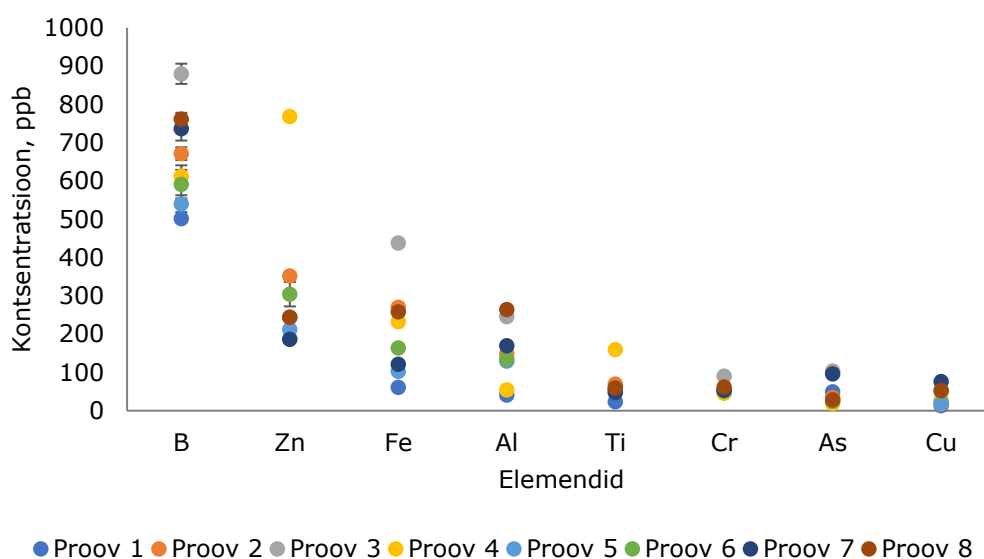
sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide potentsiaalset negatiivset mõju inimese tervisele. Vastavalt ICP-MS analüüsiks kasutatud standardites sisalduvatele elementidele valiti detekteerimiseks 28 erinevat jälgelementi, mille hulgas oli ka mitmeid raskmetalle. Raskmetallide toksilisuse tõttu keskendutakse tulemuste analüüsil enim raskmetallidele, kuid laiapõhjalisemate tulemuste saamiseks analüüsiti rohkemaid elemente. Tabelis 2.3 on toodud kõik antud töös analüüsitud elemendid.

Tabel 2.3 Käesolevas töö analüüsitud elemendid

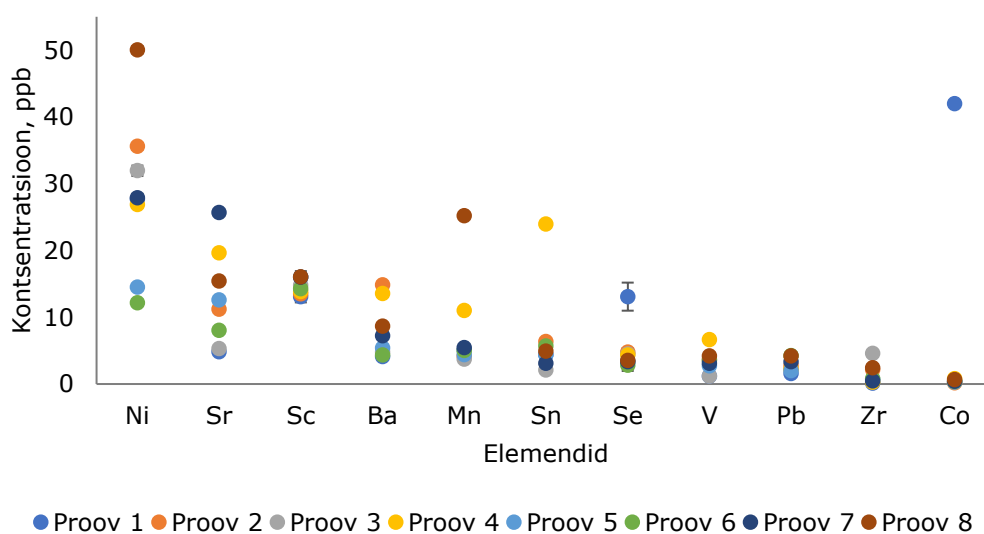
Elemendi tähis	Elemendi nimetus
<sup>9</sup> Be	Berüllium
<sup>11</sup> B	Boor
<sup>27</sup> Al	Alumiinium
<sup>45</sup> Sc	Skandium
<sup>47</sup> Ti	Titaan
<sup>51</sup> V	Vanaadium
<sup>52</sup> Cr	Kroom
<sup>55</sup> Mn	Mangaan
<sup>56</sup> Fe	Raud
<sup>59</sup> Co	Koobalt
<sup>60</sup> Ni	Nikkel
<sup>63</sup> Cu	Vask
<sup>66</sup> Zn	Tsink
<sup>75</sup> As	Arseen
<sup>82</sup> Se	Seleen
<sup>88</sup> Sr	Strontsium
<sup>90</sup> Zr	Tsirkoonium
<sup>95</sup> Mo	Molübdeen
<sup>111</sup> Cd	Kaadmium
<sup>118</sup> Sn	Tina
<sup>121</sup> Sb	Antimon
<sup>137</sup> Ba	Baarium
<sup>140</sup> Ce	Tseerium
<sup>202</sup> Hg	Elavhõbe
<sup>208</sup> Pb	Plii
<sup>209</sup> Bi	Vismut
<sup>232</sup> Th	Toorium
<sup>238</sup> U	Uraan

## 2.2.1. Ühekordsete e-sigarettide vedelike analüüsil saadud tulemused

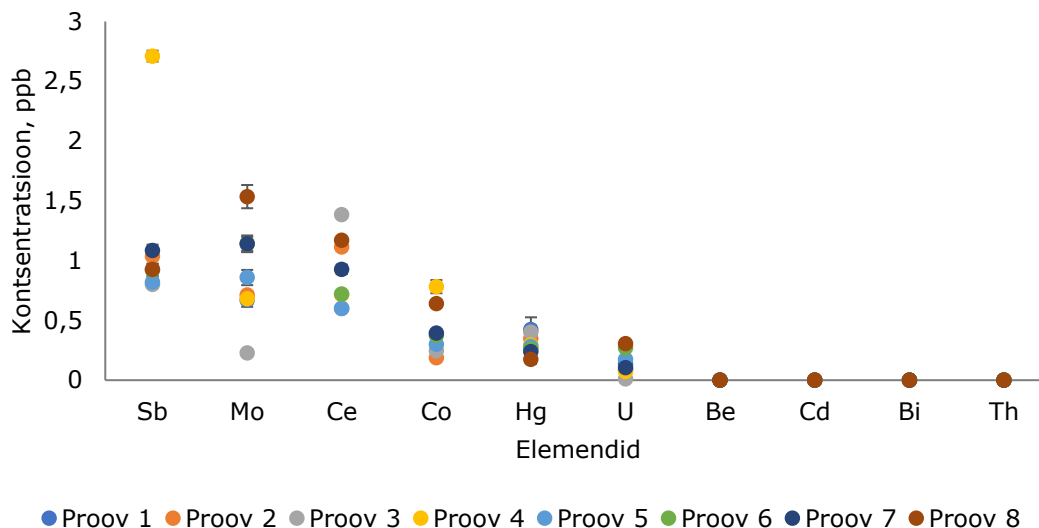
Järgnevalt on toodud valitud ühekordsete elektroonilise sigarettide analüüsil saadud tulemused. Graafikute paremaks visuaalseks esitamiseks jaotati saadud jälgelementide kontsentratsioonid kolme kontsentratsioonivahemiku vahel nii, et esimene vahemik oleks 50–1000 ppb, teine 3–50 ppb ning kolmas 0–3 ppb (joonised 2.1, 2.2, 2.3). Graafikutelt on näha, et mõne jälgelementi kontsentratsioon võis erinevate proovide lõikes oluliselt erineda. Proovidele tehtud paralleelkatsete tõttu on kujutatud graafikutel ka proovide standardhälbeid.



Joonis 2.1 Proovides sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid vahemikus 50-1000 ppb

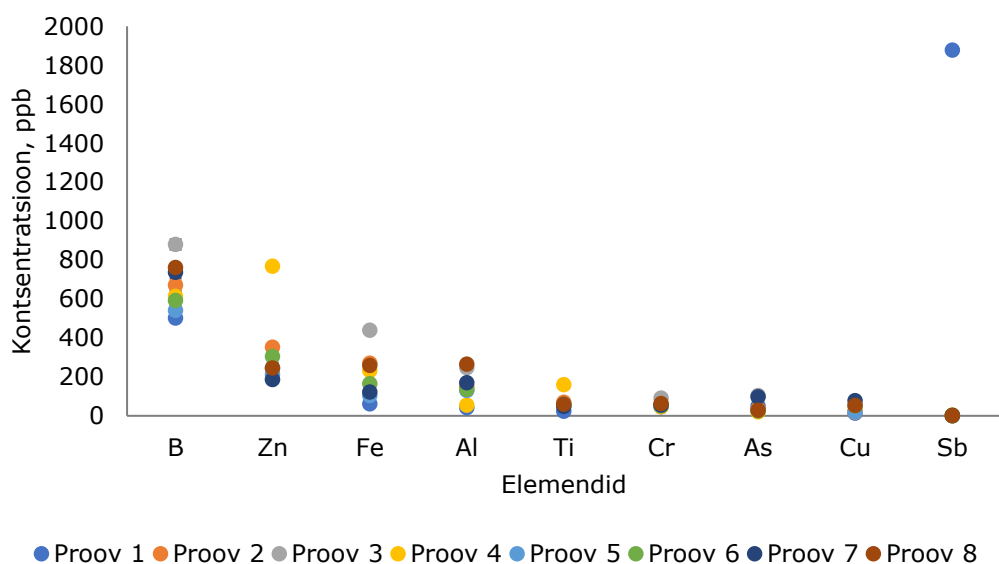


Joonis 2.2 Proovides sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid vahemikus 3-50 ppb



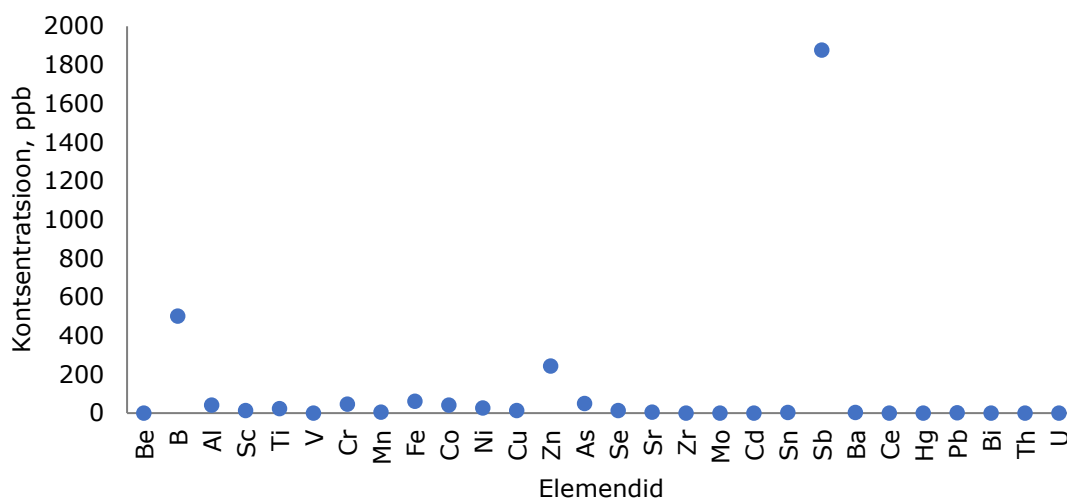
Joonis 2.3 Proovides sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid vahemikus 0-3 ppb

Toodud graafikud kujutavad jälgelementide kontsentratsioone kõikide proovide lõikes. Eelnevalt toodud joonistel ei ole näha proovis 1 sisalduvat antimoni kontsentratsiooni, kuna see on teiste elementide kontsentratsioonidest oluliselt kõrgem. Seetõttu ei oleks elemendid nagu Ti, Cr, As, Cu proovide lõikes hästi eristatavad. Antimoni kõrge kontsentratsiooni nägemiseks on toodud joonis 2.4, mis kujutab elementide kontsentratsioone kuni 2000 ppb. Antimoni sisaldus proovis 1 on 1877,21 ppb, kõikides teistes proovides jääb selle kontsentratsioon suurusjärku 1 ppb. Seetõttu on ka jooniselt 2.3 jäetud kujutamata proovis 1 sisalduva antimoni kontsentratsioon.

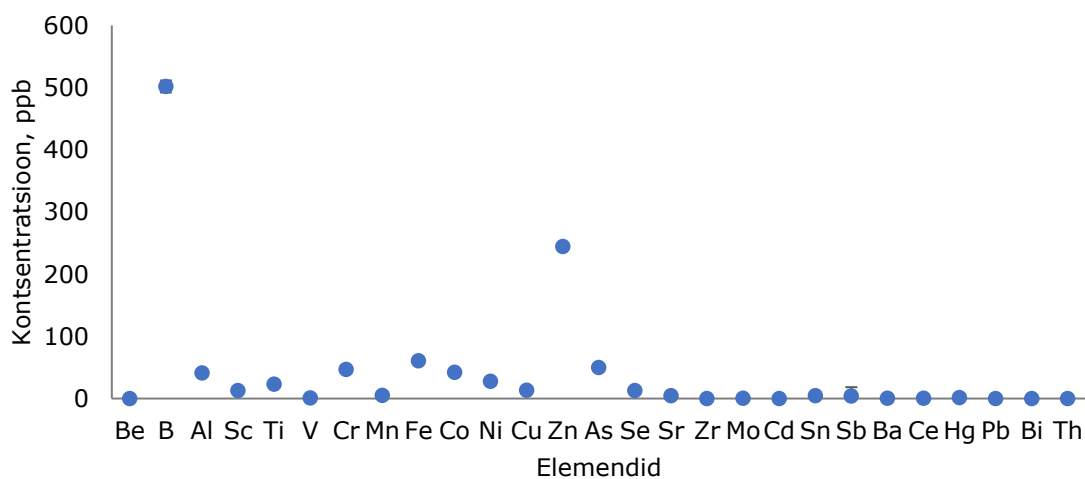


Joonis 2.4 Proovis sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid vahemikus 50-2000 ppb

Tulemuste paremaks analüüsimiseks ning asjakohaste järelduste tegemiseks koostati ka joonised 2.5–2.13, mis väljendavad kõikide analüüsitud jälgementide kontsentratsioone kaheksas erinevas ühekordse e-sigareti vedeliku proovis. Antimoni märkimisväärselt kõrgema kontsentratsiooni tõttu on ka järgnevalt toodud proovile 1 kaks graafikut (joonised 2.5 ja 2.6). Kõikide mõõdetud jälgementide kontsentratsioonid on toodud ka Lisas 1 olevas tabelis.

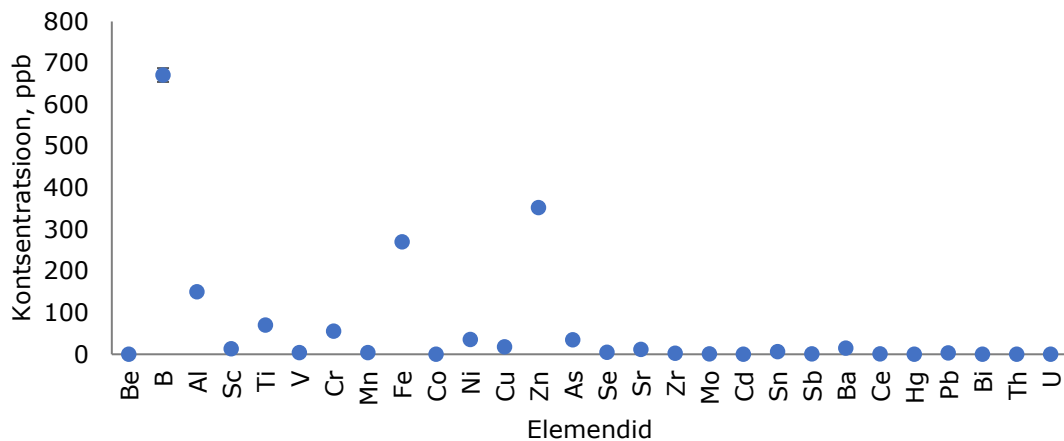


Joonis 2.5 Proovis 1 sisalduvate jälgementide kontsentratsioonid

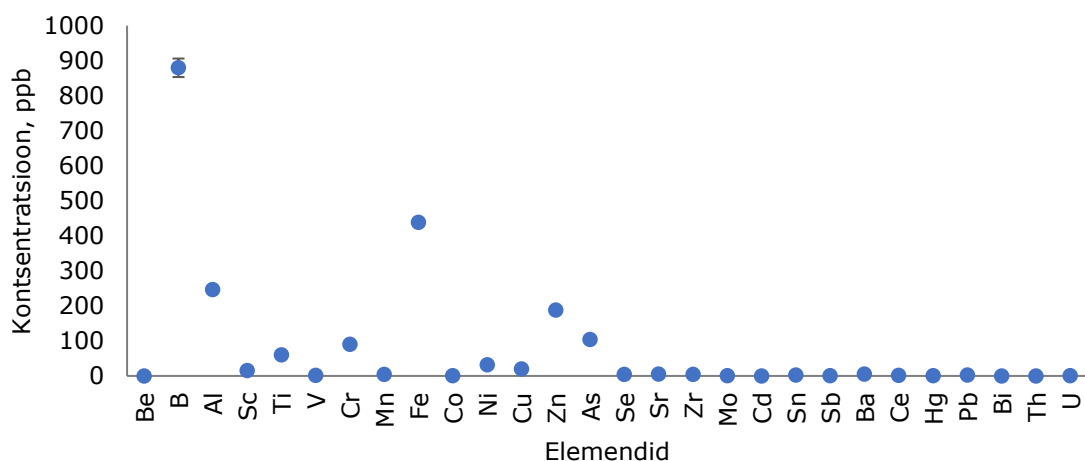


Joonis 2.6 Proovis 1 sisalduvate jälgementide kontsentratsioonid (jooniselt on välja jäetud Sb)

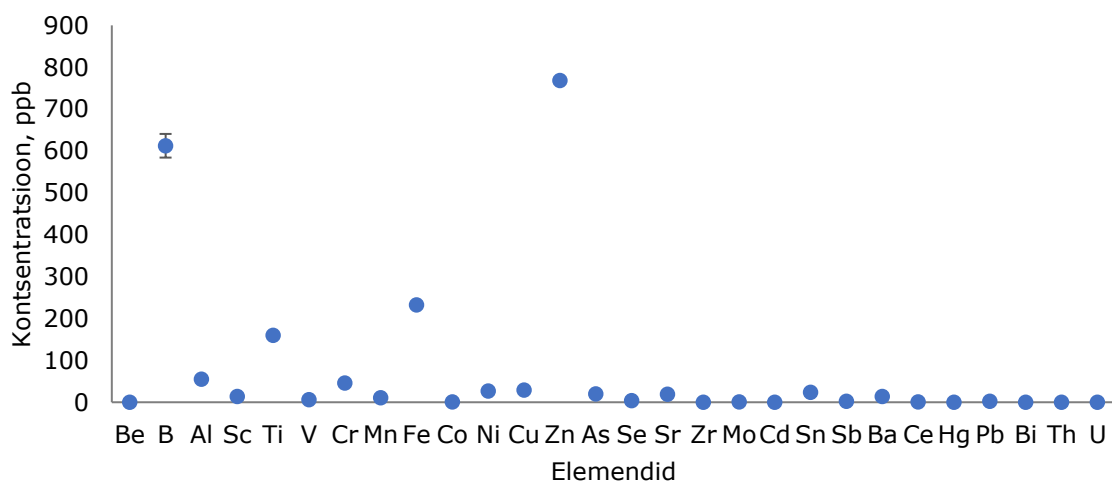




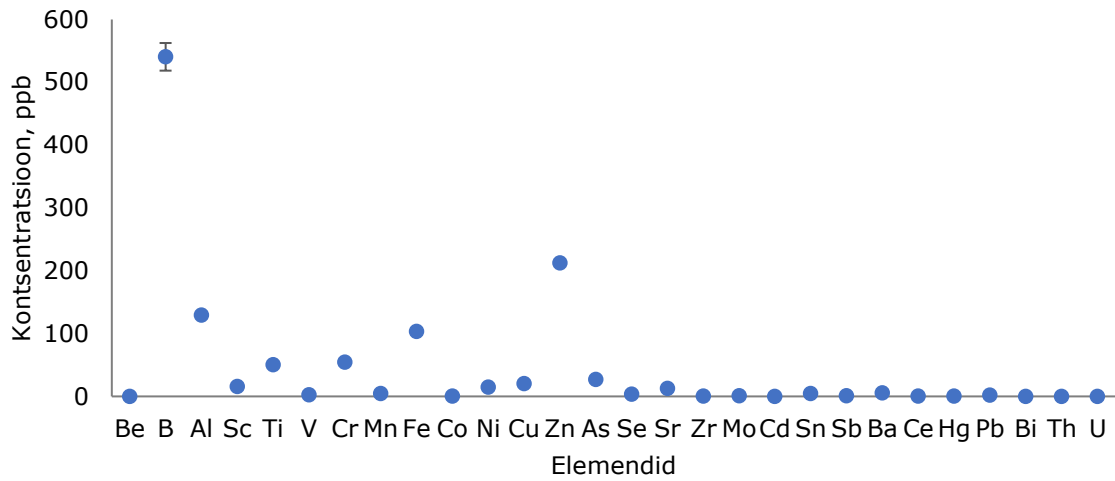
Joonis 2.7 Proovis 2 sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid



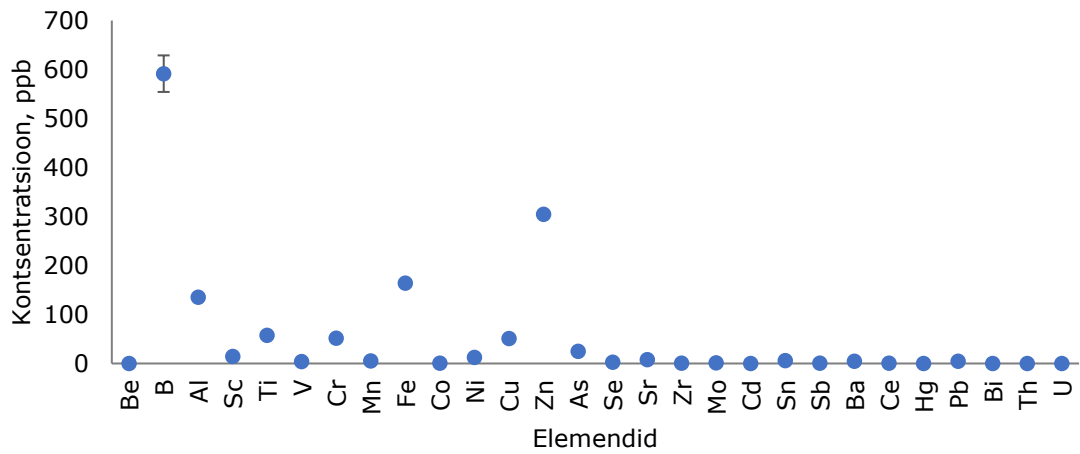
Joonis 2.8 Proovis 3 sisalduvate jälgeelementide kontsentratsioonid



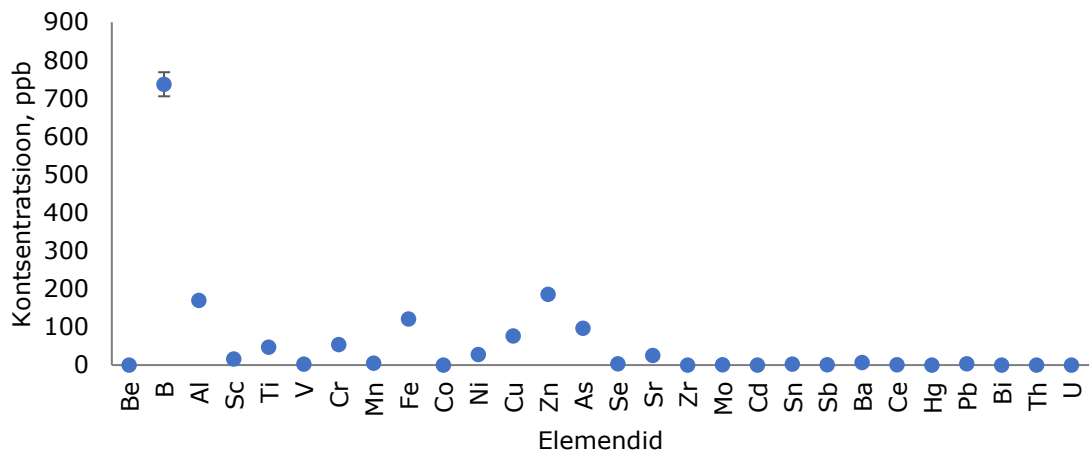
Joonis 2.9 Proovis 4 sisalduvate jälgeelementide kontsentratsioonid



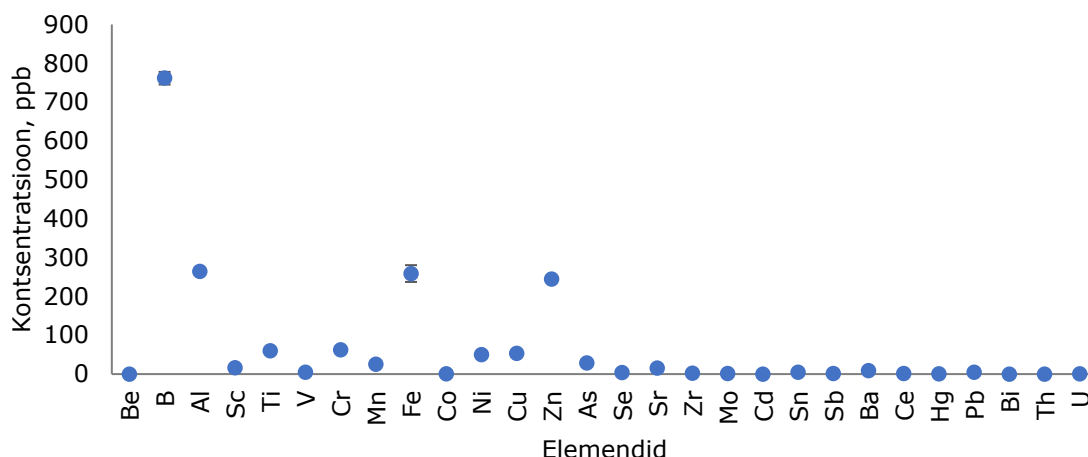
Joonis 2.10 Proovis 5 sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid



Joonis 2.11 Proovis 6 sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid



Joonis 2.12 Proovis 7 sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid



Joonis 2.13 Proovis 8 sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid

## 2.2.2. Järeldused

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks oli määrata Eestis müüdavate ühekordsete e-sigarettide vedelikes sisalduvate raskmetallide kontsentratsioone kasutades ICP-MS meetodit, analüüsida ja võrrelda saadud tulemusi ning hinnata ühekordsete e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide potentsiaalset negatiivset mõju inimese tervisele. Analüüsiti 28 elementi, mille hulgas olid ka inimtervisele kõige kahjulikumad raskmetallid nagu nikkel, arseen, kroom, plii ja elavhõbe (nende mõjudest inimese tervisele on täpsemalt räägitud peatükis 1.2.1). Kõikide mõõdetud jälgelementide kontsentratsioonid on toodud ka Lisas 1 olevas tabelis.

Töö tulemusena saadud graafikutelt on näha, et ühekordsete e-sigarettide vedelikes sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonid on üldjoontes kõikide proovide lõikes sarnased – näiteks on hästi näha, et enamjaolt on samas suurusjärgus elemendid, mille aatommass on suurem kui 82. Mõningane tulemuste varieeruvus võib tuleneda ka proovide ettevalmistusest (vedelike pipeteerimisest, lahustumisest HNO<sub>3</sub> lahuses jms). Saadud tulemuste standardhälbed jäid enamikul juhtudel ±5% piiresse.

Joonistelt 2.1-2.4 on näha, et proovis 1 leiduvate jälgelementide (sh kahjulike raskmetallide) kontsentratsioonid on mitmete elementide puhul küllaltki palju väiksemad kui teistes proovides. Näiteks esines proovis 1 väikseimates kogustes elemente B, Fe, Al, Ti, Cr, Cu, Sr, Sc, Ba, V, Pb, Zr ja Ce. Sellegipoolest tuvastati just proovis 1 suurim kogus antimoni (1877,21 ppb), mis ületas teistes proovides määratud antimoni kontsentratsioonid enamikul juhtudel rohkem kui 1800 kordselt. Tulemustest võiks arvata, et tegemist on mõõteveaga, kuid saadud kontsentratsiooni puhul on tegemist kuue paralleelkatse keskmisega, kusjuures kõikides katsetes oli saadud

kontsentratsioon sedavõrd kõrge. Murettekitavalt on Euroopa Liidu veedirektiivi poolt määratud maksimaalne antimoni sisaldus olmevees 10 ppb [28]. Nagu kirjeldatud peatükis 1.2.1, arvatakse antimoni olevat nii kantserogeen kui ka palju muid terviseriske põhjustav raskmetall.

Joonistelt tuleb ka välja, et e-sigarettide vedelikes esineb kõige suuremas kontsentratsioonis jälgelementi boor. Vähim saadud boori kontsentratsioon oli proovis 1 (501,95 ppb) ning suurim proovis 3 (879,77 ppb). Näiteks Euroopa Liidu veedirektiivis on sätestatud, et inimkasutuses olevas olmevees võib olla boori kontsentratsioon maksimaalselt 1500 ppb [28]. Seega võib hinnata, et boori sisaldus e-sigarettide vedelikes inimese tervisele ohtu ei kujuta. Üldjoontes tunduvad kõige suuremad raskmetallide kontsentratsioonid olevat proovis 3. Näiteks esineb seal võrreldes teiste proovidega küllaltki palju boori, alumiiniumi, kroomi, arseeni, rauda, elavhõbedat, tseeriumi ja tsirkooniumi. Proovis 8 esines aga kõikide proovide raames suurimas kontsentratsioonis niklit, mangaani, molübdeeni ja uraani. Proovis 7 oli võrreldes teiste proovidega rohkem vaske ja strontsiumit.

Proovide 2 ja 3 puhul on tegemist sama ettevõtte poolt toodetud ühekordsete e-sigarettidega, kuid proov 2 sisaldas nikotiini ning proov 3 oli nikotiinivaba. Enne analüüsi võeti seisukoht, et nikotiinivaba e-sigarett võiks justkui sisaldada madalamates kontsentratsioonides jälgelemente kui nikotiini sisaldav e-sigarett. Käesoleva töö tulemusena võib aga väita, et nikotiinivaba e-sigarett näib olevat kahjulike elementide sisalduse poolest tervisele ohtlikum kui nikotiiniga sigaret. Võrreldes prooviga 2 on proovis 3 oluliselt rohkem näiteks boori, alumiiniumi, kroomi, arseeni, elavhõbedat ja tsirkooniumi. Ülejäänud mõõdetud elementide kontsentratsioonid jäid mõlema proovi puhul küll samasse suurusjärku, kuid olid proovi 3 puhul siiski suuremad kui proovis 2. Nikotiini sisaldavas proovis oli ainsana pea kaks korda rohkem tsinki (kontsentratsioon proovis 2 oli 352,30 ppb ja proovis 3 188,24 ppb). Nikotiini puudumine e-sigareti vedelikus võib tingida muude lisaainete lisamise ning sellest tulenevalt ka suurema raskmetallide sisalduse.

Proovid 5-6 olid samuti sama brändi alla kuuluvad ühekordsed e-sigaretid, kuid need erinesid üksteisest maitse poolest. Jälgelementide (sh raskmetallide) kontsentratsioonide suurt erinevust üldiselt nende proovide vahel ei täheldatud. Ainukese märkimisväärsema erinevusena võib tuua välja plii, mida sisaldus proovis 6 ligikaudu kaks korda rohkem kui proovis 5. Proovid 7-8 olid samuti sama ettevõtte poolt toodetud. Kõige suurem erinevus proovide vahel tuleneb arseenist (kontsentratsioon proovis 7 96,70 ppb ja proovis 8 28,33 ppb). Näiteks niklit, mida loetakse samuti väga toksiliseks raskmetalliks, oli aga hoopiski proovis 8 pea kaks korda rohkem kui proovis

7. Ülejäänud jälgelementide kontsentratsioonide erinevuse võib lugeda pea olematuks. Seega saab töö tulemusena järeldada, et sama tootja mentooli- ja tubakamaitselised (kuid nikotiini sisaldavad) ühekordsed e-sigaretid üksteisest raskmetallide kontsentratsioonide poolest oluliselt ei erine.

Käesolevas töös analüüsitud elementide nagu Be, Cd, Bi ja Th kontsentratsioonid (joonis 2.3) olid tühiselt väikesed ning need loeti nullilähedasteks. Nendest elementidest on üldjuhul ainsana inimtervisele ohutu vismut, kuna inimorganism suudab seda taluda suurtes kogustes. Kuigi berülliumit ei liigitata raskmetallide hulka, võib krooniline kokkupuude antud elemendiga kahjustada hingamisteid ning põhjustada nahahaiguseid. Toorium on aga radioaktiivne raskmetall ning pikaajaline kokkupuude võib tekitada maksa-, kopsu- ja kõhunäärmevähki. [43]–[45] Kaadmiumit (kirjeldatud ka peatükis 1.2.1) peetakse üheks kõige toksilisemaks raskmetalliks ning see on inimorganismile ohtlik juba väga väikestes kontsentratsioonides. Kuna mainitud elementide mõõdetud kontsentratsioonid jäid aga tühiselt väikeseks, võib väita, et e-sigaretide kasutamisel just need konkreetsed elemendid ohtu inimtervisele ei kujuta.

Inimtervisele peetakse kõige toksilisemaks raskmetallideks elemente elavhõbe, plii, kroom, kaadmium ja arseen [46]. Elavhõbeda kontsentratsioon jäi analüüsitud proovide lõikes vahemikku 0,17-0,42 ppb. Kõige väiksem Hg kontsentratsioon oli proovis 8 ning suurim proovis 1. Plii kontsentratsioon oli kõige väiksem proovis 1 ning suurim proovis 6 (vastavalt 1,57 ppb ja 4,20 ppb). Kroomi leidus kõige vähem proovis 4 ning kõige rohkem proovis 3 (vastavalt 45,91 ppb ja 90,34 ppb). Arseeni oli kõige vähem proovis 4 (kontsentratsioon 19,66 ppb) ning kõige rohkem proovis 3 (kontsentratsioon 103,64 ppb). Võrreldes saadud tulemusi Euroopa Liidu veedirektiivi poolt kehtestatud olmevees sisalduvate raskmetallide maksimaalsete lubatud kontsentratsioonidega [28], on käesolevas töös saadud kroomi ja arseeni kontsentratsioonid suuremad. Kroomi maksimaalne lubatud sisaldus olmevees on 25 ppb ning arseeni sisaldus 10 ppb [28] (proovis 3 oli arseeni kui äärmiselt toksilise raskmetalli sisaldus lausa 10 korda suurem). Siiski tekitab suurt muret ka proovis 1 mõõdetud antimoni kontsentratsioon, millest räägiti ka eelmistes lõikudes.

Varasemate uuringute käigus on saadud nii e-sigaretide täitevedelikes kui ka ühekordsetes e-sigaretides üldjuhul väiksemates kontsentratsioonides jälgelemente kui antud töös saadud kontsentratsioonid. Kamilari ja kaasautorite töös, kus uuriti e-sigaretide täitevedelikke kasutades XRF meetodit leiti, et kõige suuremad olid kroomi, nikli ja plii sisaldused (vastavalt 15 ppb, 17 ppb ja 5 ppb). Raskmetallid nagu kaadmium ja arseen jäid alla määramispiiri. [47] Mara ja kaasautorite töö tulemusena määrati 37 erineva e-sigareti täitevedelike jälgelementide kontsentratsioone kasutades ICP-MS

meetodit. Leiti, et kõige rohkem esines täitevedelikes raskmetalle kroom, nikkel, plii, arseen ja kaadmiumi (vastavalt 40 ppb, 14 ppb, 3 ppb, 11 ppb, 1 ppb). [12] Beauval ja kaasautorite töös, milles uuriti 27 erineva e-sigareti täitevedelikku kasutades ICP-MS meetodit, määrati samade raskmetallide suurimateks kontsentratsioonideks vastavalt 11,5 ppb, 16 ppb, 1 ppb, 3,42 ppb, 0,4 ppb [10]. Käesolevas bakalaureusetöös määrati kõrgeimateks kroomi, nikli, plii ja arseeni kontsentratsioonideks vastavalt 90,33 ppb, 50,04 ppb, 4,22 ppb ja 103,64 ppb. Kaadmiumit proovides ei detekteeritud.

Tehtud töö tulemusena võib järeldada, et paljude mõõdetud jälgelementide kontsentratsioonid olid tühiselt väikesed ning inimtervisele need tõenäoliselt ohtu ei kujuta. Suured erinevused ilmneseid kahjulike raskmetallide kontsentratsioonide vahel. Antud bakalaureusetööle eelnevalt eeldati küll, et ühekordsete e-sigarettide vedelikes leidub tervist kahjustavaid raskmetalle nagu Cr, As, Sb ja Ni, kuid ei oodatud nii suuri kontsentratsioone.

Erinevate ettevõtete piires oli suurim erinevus nikotiini sisaldava ja nikotiinivaba e-sigareti vahel. Tubakamaitselise ühekordse e-sigareti ja erinevate mentoolimaitseliste e-sigarettide raskmetallide kontsentratsioonide erinevus oli minimaalne. Kõiki e-sigareti proove võrreldes tuli välja, et kõige vähem esineb kahjulikke raskmetalle proovis 1, kuid samas proovis esines see-eest väga suures koguses antimoni. Saadud tulemused annavad alust järeldusele, et e-sigarettide pidev ja rohke kasutus võib põhjustada kroonilisi haiguseid ja erinevaid terviseriske, olenemata sellest, kas kasutatakse mentooli- või tubakamaitselist, nikotiiniga või nikotiinivaba e-sigaretti. Tehtud töö annab küll sisendi e-sigarettide kahjulikkuse hindamiseks, kuid täpsemate järelduste tegemiseks tuleks läbi viia täiendavad katsed uurimaks e-sigarettide aerosoole ning e-sigarettide pikaajalist mõju inimese tervisele.

## KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks oli määrata raskmetallide kontsentratsioone Eestis müügilolevate ühekordsete elektrooniliste sigarettide vedelikes, analüüsida ja võrrelda saadud tulemusi ning hinnata ühekordsete e-sigarettide vedelikes leiduvate raskmetallide potentsiaalset negatiivset mõju inimese tervisele. Kasutades ICP-MS meetodit määrati 28 jälgelemendi (mille hulgas olid ka inimtervisele kõige kahjulikumad raskmetallid nagu nikkel, arseen, kroom, plii ja elavhõbe) kontsentratsioonid. Ühekordsete e-sigarettide vedelikes sisalduvaid jälgelemente määrati Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS seadmega. Analüüsiks valiti 8 erinevat ühekordset e-sigaretti 5 tootemargi seast; kõiki e-sigarette oli paralleelkatsete teostamiseks kaks tükki. Kaheksast proovist seitse olid erinevat sorti mentoolimaitsetelised e-sigaretid (kusjuures üks neist seitsmest oli nikotiinivaba) ning üks tubakamaitseteline. Kõikides nikotiini sisaldavates elektroonilistes sigarettides oli nikotiinisaldus 20 mg/ml.

Töö tulemusena määratud jälgelementide kontsentratsioonid olid üldjoontes kõikide proovide lõikes sarnased – enamjaolt olid elemendid samas suurusjärgus, kõige rohkem esines proovides boori. Siiski oli üllataval kombel kõige suurem tuvastatud kontsentratsioon hoopis proovis 1 oleval antimoniil. Kuna antimoni peetakse nii kantserogeenseks kui ka palju muid terviseriske põhjustavaks raskmetalliks [9], on tulemus murettekitav. Inimtervisele peetakse kõige toksilistemateliseks raskmetallideks elemente elavhõbe, plii, kroom, kaadmium ja arseen [46]. Võrreldes antud töös saadud tulemusi Euroopa Liidu veedirektiiviga [28], saadi näiteks kroomi ja arseeni puhul ligi 10 korda lubatust suuremad kontsentratsioonid. Mõnede elementide (Be, Cd, Bi ja Th) kontsentratsioonid olid aga tühiselt väikesed ning need loeti nullilähedasteks. Varasemate uuringute käigus on saadud nii e-sigarettide täitevedelike kui ka ühekordsete e-sigarettide puhul üldjuhul tulemuseks väiksemad kontsentratsioonid kui antud töös.

Tehtud töö tulemusena võib järeldada, et paljude mõõdetud jälgelementide kontsentratsioonid olid tühiselt väikesed ning inimtervisele need tõenäoliselt ohtu ei kujuta. Suured erinevused ilmnisid aga kahjulike raskmetallide kontsentratsioonide puhul. Antud bakalaureusetööle eelnevalt eeldati küll, et ühekordsete e-sigarettide vedelikes leidub tervist kahjustavaid raskmetalle nagu Cr, As, Sb ja Ni, kuid ei oodatud nii suuri kontsentratsioone. Erinevate ettevõtete piires oli suurim erinevus nikotiini sisaldava ja nikotiinivaba e-sigareti vahel. Tubakamaitsetelise ühekordse e-sigareti ja erinevate mentoolimaitseteliste e-sigarettide raskmetallide kontsentratsioonide erinevus oli minimaalne. Saadud tulemused annavad alust järeldusele, et e-sigarettide pidev ja rohke kasutus võib põhjustada kroonilisi haiguseid ja erinevaid terviseriske, olenemata

sellest, kas kasutatakse mentooli- või tubakamaitselist, nikotiiniga või nikotiinivaba e-sigaretti. Tehtud töö annab küll sisendi e-sigarettide kahjulikkuse hindamiseks, kuid täpsemate järelduste tegemiseks tuleks viia läbi täiendavad katsed uurimaks e-sigarettide aerosoole ning e-sigarettide pikaajalist mõju inimese tervisele. Samuti saab tehtud töö tulemusena järeldada, et erinevate e-sigarettide edasine uurimine on äärmiselt oluline, kuna mitmete tootjate e-sigarettides sisalduvate raskmetallide kontsentratsioonid erinevad üksteisest märkimisväärselt.



## **ABSTRACT**

The objectives of this thesis were to determine the concentrations of heavy metals in the liquids of disposable electronic cigarettes sold in Estonia, to analyse and compare the results obtained and to assess the potential negative impact of heavy metals in the liquids of disposable e-cigarettes on human health. Using the ICP-MS method, the concentrations of 28 trace elements (including the most harmful heavy metals for human health such as nickel, arsenic, chromium, lead and mercury) were determined. Trace elements concentrations were measured with the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS instrument. Eight different disposable e-cigarettes from five brands were selected for analysis, with two samples of each e-cigarette for parallel testing. Seven out of the eight samples were menthol-flavored e-cigarettes (one of which was nicotine-free), and one was tobacco-flavored. All nicotine-containing e-cigarettes had a nicotine content of 20 mg/ml.

The concentrations of trace elements determined were generally similar across all samples – most elements were present in the same order of magnitude, with boron being the most prevalent element. However, surprisingly, the highest detected concentration was of antimony in sample 1. Since antimony is considered both a carcinogen and a cause for many other health risks [9], the result is concerning. The most toxic heavy metals to human health are considered to be mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic [46]. Comparing the results obtained in this study with the European Union's water directive [28], concentrations of chromium and arsenic, for example, were nearly 10 times higher than the permissible limits. However, the concentrations of some elements (Be, Cd, Bi, and Th) were negligible. Previous studies on both e-cigarette refill liquids and disposable e-cigarettes have generally resulted in lower concentrations than those found in this study.

Based on the results of this study, it can be concluded that the concentrations of many measured trace elements were negligible and likely do not pose a risk to human health. However, significant differences were observed in the concentrations of harmful heavy metals. Although it was anticipated prior to this thesis that disposable e-cigarette liquids would contain health-damaging heavy metals such as Cr, As, Sb, and Ni, the concentrations were not expected to be so high. The largest difference within different brands was between nicotine-containing and nicotine-free e-cigarettes. The difference in heavy metal concentrations between the tobacco-flavored disposable e-cigarette and various menthol-flavored e-cigarettes was minimal. The obtained results suggest that continuous and extensive use of e-cigarettes, regardless of whether they are menthol or tobacco-flavored, nicotine-containing or nicotine-free, may lead to chronic diseases

and pose various negative health risks. Although this study provides a foundation for assessing the toxicity of e-cigarettes, further experiments should be conducted to analyse e-cigarette aerosols and the long-term effects of e-cigarettes on human health. Additionally, it can be concluded that further research on different e-cigarettes is extremely important since the concentrations of heavy metals in e-cigarettes from various manufacturers differ significantly.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] M. Cooper, E. Park-Lee, C. Ren, M. Cornelius, A. Jamal, and K. A. Cullen, "E-cigarette Use Among Middle and High School Students — United States, 2022," *Morbidity and Mortality Weekly Report*, vol. 71, no. 40, pp. 1283–1285, Apr. 2022, doi: 10.15585/mmwr.mm7140a3.
- [2] Kiran, R. Bharti, and R. Sharma, "Effect of heavy metals: An overview," *Mater Today Proc*, vol. 51, pp. 880–885, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.278.
- [3] R. N. Ratnaike, "Acute and chronic arsenic toxicity," *Postgrad Med J*, vol. 79, pp. 391–396, Jul. 2003, doi: 10.1136/pmj.79.933.391.
- [4] H. Vainio, E. Heseltine, C. Partensky, and J. Wilbourn, "Meeting of the IARC working group on beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry," *Scand J Work Environ Health*, vol. 19, no. 5, pp. 360–363, 1993, doi: 10.5271/sjweh.1461.
- [5] R. A. Bernhoft, "Mercury toxicity and treatment: A review of the literature," *J Environ Public Health*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/460508.
- [6] D. A. Gidlow, "Lead toxicity," *Occup Med (Chic Ill)*, vol. 54, no. 2, pp. 76–81, Mar. 2004, doi: 10.1093/occmed/kqh019.
- [7] L. H. Mason, J. P. Harp, and D. Y. Han, "Pb neurotoxicity: Neuropsychological effects of lead toxicity," *Biomed Res Int*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1155/2014/840547.
- [8] A. L. Wani, A. Ara, and J. A. Usmani, "Lead toxicity: A review," *Interdiscip Toxicol*, vol. 8, no. 2, pp. 55–64, Jun. 2015, doi: 10.1515/intox-2015-0009.
- [9] S. Sundar and J. Chakravarty, "Antimony toxicity," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 7, no. 12, pp. 4267–4277, 2010, doi: 10.3390/ijerph7124267.
- [10] N. Beauval *et al.*, "Trace elements in e-liquids - Development and validation of an ICP-MS method for the analysis of electronic cigarette refills," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 79, pp. 144–148, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.yrtph.2016.03.024.

- [11] C. A. Hess, P. Olmedo, A. Navas-Acien, W. Goessler, J. E. Cohen, and A. M. Rule, "E-cigarettes as a source of toxic and potentially carcinogenic metals," *Environ Res*, vol. 152, pp. 221–225, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.envres.2016.09.026.
- [12] A. Mara *et al.*, "Icp-ms determination of 23 elements of potential health concern in liquids of e-cigarettes. Method development, validation, and application to 37 real samples," *Molecules*, vol. 26, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/molecules26216680.
- [13] S. Sapru, M. Vardhan, Q. Li, Y. Guo, X. Li, and D. Saxena, "E-cigarettes use in the United States: Reasons for use, perceptions, and effects on health," *BMC Public Health*, vol. 20, Oct. 2020, doi: 10.1186/s12889-020-09572-x.
- [14] R. Grana, N. Benowitz, and S. A. Glantz, "E-cigarettes: A scientific review," *Circulation*, vol. 129, no. 19. Lippincott Williams and Wilkins, pp. 1972–1986, 2014. doi: 10.1161/CIRCULATIONAHA.114.007667.
- [15] S. H. Zhu *et al.*, "Four hundred and sixty brands of e-cigarettes and counting: Implications for product regulation," *Tob Control*, vol. 23, pp. iii3–iii9, Jul. 2014, doi: 10.1136/tobaccocontrol-2014-051670.
- [16] A. McNeill, L. S. Brose, R. Calder, L. Bauld, and D. Robson, "Evidence review of e-cigarettes and heated tobacco products 2018," *Public Health London*, 2018.
- [17] M. L. Goniewicz *et al.*, "Levels of selected carcinogens and toxicants in vapour from electronic cigarettes," *Tob Control*, vol. 23, no. 2, pp. 133–139, Mar. 2014, doi: 10.1136/tobaccocontrol-2012-050859.
- [18] M. L. Rubinstein, K. Delucchi, N. L. Benowitz, and D. E. Ramo, "Adolescent Exposure to Toxic Volatile Organic Chemicals From E-Cigarettes," *Pediatrics*, vol. 141, no. 4, 2018, doi: 10.1542/peds.2017-3557.
- [19] Eesti Rahvusringhääling, "Elektroonikajäätmetesse jõuavad umbes pooled ühekordsetest e-sigarettidest," 2022. <https://www.err.ee/1608753325/elektroonikajaatmetesse-jouavad-umbes-pooled-uhelokordsetest-e-sigarettidest> (accessed May 28, 2023).
- [20] U.S. Department of Health and Human Services, "E-Cigarette Use Among Youth and Young Adults: A Report of the Surgeon General," 2016. [https://e-cigarettes.surgeongeneral.gov/documents/2016\\_sgr\\_full\\_report\\_non-508.pdf](https://e-cigarettes.surgeongeneral.gov/documents/2016_sgr_full_report_non-508.pdf) (accessed May 26, 2023).

- [21] United States Environmental Protection Agency, "Cleaning Up Electronic Waste (E-Waste)," 2022. <https://www.epa.gov/international-cooperation/cleaning-electronic-waste-e-waste> (accessed May 20, 2023).
- [22] Eesti Vabariigi tubakaseadus, *vastu võetud 04.05.2005*. Accessed: May 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.riigiteataja.ee/akt/107032023019?leiaKehtiv>
- [23] European Commission, "Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the potential risks to public health associated with the use of refillable electronic cigarettes," 2016. [https://www.europarl.europa.eu/RegData/docs\\_autres\\_institutions/commission\\_europeenne/com/2016/0269/COM\\_COM\(2016\)0269\\_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/docs_autres_institutions/commission_europeenne/com/2016/0269/COM_COM(2016)0269_EN.pdf) (accessed May 16, 2023).
- [24] Xyfil Ltd, "Countries Around the Globe with Vape Flavour Bans." <https://xyfil.com/countries-with-vape-flavour-bans/> (accessed May 01, 2023).
- [25] R. Kumar Sharma and M. Agrawal, "Biological effects of heavy metals: An overview," *J Environ Biol*, vol. 26, no. 2, pp. 301–313, 2005, Accessed: May 26, 2023. [Online]. Available: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16334259/>
- [26] Compliance Gate, "Heavy Metals Regulations in the European Union: An Overview." [https://www.compliancegate.com/heavy-metal-regulations-european-union/#Cosmetics\\_Products\\_Regulation](https://www.compliancegate.com/heavy-metal-regulations-european-union/#Cosmetics_Products_Regulation) (accessed May 28, 2023).
- [27] Publications Office of the European Union, "Maximum levels for certain contaminants in food." <https://eur-lex.europa.eu/EN/legal-content/summary/maximum-levels-for-certain-contaminants-in-food.html#> (accessed May 28, 2023).
- [28] "Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv olmevee kvaliteedi kohta," *Euroopa Liidu Teataja*, 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184> (accessed May 26, 2023).
- [29] Difference Between, "Difference Between Heavy Metals and Trace Elements." <https://www.differencebetween.com/difference-between-heavy-metals-and-trace-elements/> (accessed May 28, 2023).
- [30] R. J. C. Brown and M. J. T. Milton, "Analytical techniques for trace element analysis: An overview," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, no. 3, pp. 266–274, 2005, doi: 10.1016/j.trac.2004.11.010.

- [31] Tartu Ülikool, "Aatom-spektroskoopia meetodid." <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/AS.pdf> (accessed May 28, 2023).
- [32] M. Hossain, D. Karmakar, S. N. Begum, S. Y. Ali, and P. K. Patra, "Recent trends in the analysis of trace elements in the field of environmental research: A review," *Microchemical Journal*, vol. 165, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106086.
- [33] Perkin Elmer, "The 30-Minute Guide to ICP-MS," 2004. [https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/tch\\_icpmsthirtyminuteguide.pdf](https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf) (accessed May 11, 2023).
- [34] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects," *Clinical Biochemist Reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 115–133, 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [35] Inorganic Ventures, "Sample Preparation Basics Part 1. The Chemistry of the Elements in Aqueous Media-Preparing Aqueous Blends of the Elements from Single Element CRMs," 2022. <https://www.inorganicventures.com/preparing-multi-element-blends-single-element-crms> (accessed May 15, 2023).
- [36] M. Belushkin *et al.*, "Selected Harmful and Potentially Harmful Constituents Levels in Commercial e-Cigarettes," *Chem Res Toxicol*, vol. 33, no. 2, pp. 657–668, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrestox.9b00470.
- [37] C. Alcantara, L. Chaparro, and G. J. Zagury, "Occurrence of metals in e-cigarette liquids: Influence of coils on metal leaching and exposure assessment," *Heliyon*, vol. 9, no. 3, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14495.
- [38] S. Ohashi, "Development and validation of an ICP-MS method for simultaneous determination of selected metals in electronic cigarette aerosol," *Beiträge zur Tabakforschung International / Contributions to Tobacco Research*, vol. 28, no. 1, pp. 2–13, 2018, doi: 10.2478/cttr-2018-0002.
- [39] C. Medana *et al.*, "Analysis of Nicotine Alkaloids and Impurities in Liquids for e-Cigarettes by LC-MS, GC-MS, and ICP-MS," *Current Trends in Mass Spectrometry*, vol. 14, no. 2, pp. 20–28, 2016, Accessed: May 13, 2023. [Online]. Available: [https://iris.unito.it/retrieve/e27ce42b-1982-2581-e053-d805fe0acbaa/ecig\\_ctms.pdf](https://iris.unito.it/retrieve/e27ce42b-1982-2581-e053-d805fe0acbaa/ecig_ctms.pdf)

- [40] H. C. Lin, A. Buu, and W. C. Su, "Disposable E-Cigarettes and Associated Health Risks: An Experimental Study," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 17, Sep. 2022, doi: 10.3390/ijerph191710633.
- [41] N. Gray, M. Halstead, N. Gonzalez-Jimenez, L. Valentin-Blasini, C. Watson, and R. S. Pappas, "Analysis of toxic metals in liquid from electronic cigarettes," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 16, no. 22, Nov. 2019, doi: 10.3390/ijerph16224450.
- [42] D. Zhao *et al.*, "Metal/metalloid levels in electronic cigarette liquids, aerosols, and human biosamples: A systematic review," *Environ Health Perspect*, vol. 128, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.1289/EHP5686.
- [43] N. Yang and H. Sun, "Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects," *Encyclopedia of Environmental Health*, pp. 414–420, 2011, doi: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00374-3.
- [44] National Cancer Institute, "Thorium." <https://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/thorium> (accessed May 22, 2023).
- [45] E. R. Stearney, J. A. Jakubowski, and A. C. Regina, "Beryllium Toxicity," *StatPearls*, 2022, Accessed: May 22, 2023. [Online]. Available: [https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK585042/#\\_NBK585042\\_pubdet\\_](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK585042/#_NBK585042_pubdet_)
- [46] M. Balali-Mood, K. Naseri, Z. Tahergorabi, M. R. Khazdair, and M. Sadeghi, "Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic," *Front Pharmacol*, vol. 12, Apr. 2021, doi: 10.3389/fphar.2021.643972.
- [47] E. Kamilari, K. Farsalinos, K. Poulas, C. G. Kontoyannis, and M. G. Orkoulas, "Detection and quantitative determination of heavy metals in electronic cigarette refill liquids using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 116, pp. 233–237, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.fct.2018.04.035.

# LISAD

## Lisa 1. Analüüsitud jälgelementide kontsentratsioonid kõikide proovide lõikes

Element	Kontsentratsioon, ppb							
	Proov 1	Proov 2	Proov 3	Proov 4	Proov 5	Proov 6	Proov 7	Proov 8
Be	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	501,95	671,30	879,77	612,49	540,56	591,60	736,97	761,65
Al	41,29	150,15	246,29	54,87	129,61	134,99	169,96	264,04
Sc	13,07	13,51	14,81	13,81	15,98	14,26	16,01	16,03
Ti	23,33	69,75	59,76	159,60	50,60	57,20	47,65	59,63
V	1,17	3,60	1,16	6,65	2,71	3,56	3,09	4,21
Cr	46,75	55,47	90,34	45,91	54,26	51,60	53,78	62,14
Mn	5,08	4,13	3,69	11,00	4,39	5,02	5,45	25,18
Fe	60,96	270,51	438,59	232,57	103,35	164,02	121,27	258,80
Co	41,97	0,19	0,25	0,78	0,30	0,37	0,39	0,64
Ni	27,70	35,58	31,94	26,86	14,50	12,16	27,88	50,05
Cu	13,29	17,43	19,52	28,84	20,20	51,12	76,63	52,98
Zn	244,37	352,30	188,24	768,51	212,67	304,21	186,27	244,46
As	49,75	34,77	103,64	19,66	27,04	24,93	96,70	28,33
Se	13,09	4,76	4,47	4,34	3,32	2,80	3,34	3,53
Sr	4,82	11,22	5,31	19,64	12,59	8,04	25,69	15,40
Zr	0,11	2,15	4,56	0,24	0,69	0,80	0,46	2,43
Mo	0,67	0,71	0,23	0,68	0,86	1,14	1,14	1,54
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	4,41	6,34	2,07	23,95	4,36	5,69	3,11	4,93
Sb	1877,21	1,04	0,80	2,71	0,82	0,92	1,08	0,93
Ba	4,09	14,84	4,77	13,56	5,42	4,32	7,24	8,67
Ce	0,60	1,11	1,38	0,71	0,60	0,72	0,93	1,17
Hg	0,42	0,35	0,40	0,29	0,28	0,26	0,24	0,17
Pb	1,57	2,76	2,14	2,22	1,99	4,23	3,35	4,21
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,14	0,08	0,01	0,07	0,17	0,27	0,11	0,30