

**Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών**



## **ΕΚΠΛΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΠΝΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ**

**Νίκη Κουτέλα, Μηχανικός Περιβάλλοντος**

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγήτρια Ελευθερία Ψυλλάκη (επιβλέπουσα)

Καθηγητής Νικόλαος Νικολαΐδης

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

Χανιά, 2020

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα διεξήχθη στο εργαστήριο Υδατικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και αποτελεί μέρος του ερευνητικού προγράμματος “*Leaching of chemicals of environmental concern from used heated tobacco sticks to natural water and comparison with leaching from smoked conventional cigarettes*”.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κυρία Ελευθερία Ψυλλάκη που μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, τον καθηγητή κύριο Νικόλαο Νικολαΐδη και την αναπληρώτρια καθηγήτρια κυρία Δανάη Βενιέρη. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για την πολύτιμη βοήθειά τους σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων καθώς και στη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Elena Fernández. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την υποστήριξή κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	12
Abstract .....	13
Κεφάλαιο Πρώτο: Εισαγωγή .....	15
1. Γενικά στοιχεία για το τσιγάρο και το κάπνισμα.....	15
1.1. Επιπτώσεις των προϊόντων καπνού στον ανθρώπινο οργανισμό.....	16
1.2. Εναλλακτικοί τρόποι καπνίσματος .....	16
1.3. Συστήματα θέρμανσης καπνού IQOS .....	17
1.4. Τα υπολείμματα των τσιγάρων .....	20
1.5. Επιπτώσεις των προϊόντων καπνού στα ύδατα .....	21
1.6. Χημικές ενώσεις που βρίσκονται στον καπνό του τσιγάρου .....	24
1.6.1. Μέταλλα στα προϊόντα καπνού .....	25
Κεφάλαιο Δεύτερο: Πειραματική Διαδικασία .....	31
2. Σκοπός της έρευνας .....	31
2.1. Μηχανή καπνίσματος.....	32
2.2. Αντιδραστήρια, όργανα και συσκευές .....	33
2.3. Πειραματική Διαδικασία .....	34
2.3.1. Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού.....	35
2.3.2. Ολική συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού .....	38
2.3.3. Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από τα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού.....	39
2.4. Σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS).....	41
Κεφάλαιο Τρίτο: Αποτελέσματα και Συμπεράσματα.....	44

3. Αποτελέσματα.....	44
3.1. Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων στο νερό από προϊόντα καπνού .....	44
3.1.1. Έκπλυση μετάλλων από ολόκληρα τσιγάρα.....	44
3.1.2. Έκπλυση μετάλλων από τα μέρη των τσιγάρων.....	59
3.2. Ολική συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού.....	64
3.2.1. Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα μέρη των προϊόντων καπνού ...	68
3.3. Επίδραση διάφορων παραμέτρων στην έκπλυση των μετάλλων.....	73
3.4. Έκπλυση μετάλλων από προϊόντα καπνού σε πραγματικά δείγματα νερού.	79
3.5. Συμπεράσματα .....	85
Βιβλιογραφία .....	87

### *Περιεχόμενα Εικόνων*

Εικόνα 1: Ποσοστό καπνιστών ηλικίας 15 ετών και άνω στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης το έτος 2014 (2) .....	15
Εικόνα 2: Σύστημα IQOS, φορτιστής τσέπης, ράβδος θέρμανσης stick και tobacco stick (αριστερά είναι το stick που περιέχει αλουμίνιο γύρω από τον καπνό και δεξιά το TS που δεν περιέχει επιπλέον αλουμίνιο γύρω από τον καπνό) .....	18
Εικόνα 3: Τα μέρη από τα οποία αποτελείται το tobacco stick δεξιά και αριστερά τα μέρη του συμβατικού τσιγάρου (10).....	20
Εικόνα 4: Τρόποι μεταφοράς των αποτσίγαρων στα επιφανειακά ύδατα (3) .....	21
Εικόνα 5: Αποτσίγαρα που οι καπνιστές άφησαν στην παραλία.....	22
Εικόνα 6: Επίδρασεις των υπολειμμάτων τσιγάρου στις ακτές (3) .....	23
Εικόνα 7: Πιθανοί μέθοδοι με τους οποίους οι ενώσεις των τσιγάρων να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα (13).....	24
Εικόνα 8: <i>Nicotiana tabacum</i> .....	26
Εικόνα 9: Μηχανή καπνίσματος.....	32

Εικόνα 10: Σχηματική διαδικασία των πειραμάτων για την βιοδιαθέσιμη και ολική συγκέντρωση των μετάλλων από χρησιμοποιημένα και μη προϊόντα καπνού .....	34
Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση των πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό της βιοδιαθέσιμης και ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων από τα διάφορα μέρη των χρησιμοποιημένων και μη προϊόντων καπνού .....	35
Εικόνα 12: Διαδικασία ανάδευσης των δειγμάτων σε ταχύτητα 180 rpm και θερμοκρασία 25 °C .....	37
Εικόνα 13: Διαδικασία διήθησης των δειγμάτων μετά το πέρας της έκπλυσης από φίλτρο πορώδους 0,45μm με τη βοήθεια συσκευής διήθησης κενού.....	37
Εικόνα 14: Δείγματα έτοιμα για ανάλυση από το σύστημα ICP-MS.....	38
Εικόνα 15: Στην εικόνα φαίνονται τα δείγματα που θα αναλυθούν για την ποσοτικοποίηση της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που υπάρχουν σε ολόκληρα τα προϊόντα καπνού. Τα δείγματα της εικόνας είναι μετά το στάδιο της φυγοκέντρισης όπου και φαίνεται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. ....	39
Εικόνα 16: Στην εικόνα φαίνονται τα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού ( χαρτί, φίλτρο, καπνός).....	40
Εικόνα 17: Σύστημα ICP-MS .....	41

### *Περιεχόμενα Διαγραμμάτων*

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποιήτα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.....	45
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, used TS.....	46
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποιήτα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS_Al.....	46

Διάγραμμα 4: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks με αλουμίνιο, usedTS_Al.....	47
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Total Length CC, TLCC.....	47
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Operated Length CC, OLCC. ....	48
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα CC, usedCC. ....	48
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.....	50
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, usedTS.....	50
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS_Al.....	51
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks με αλουμίνιο, used TS_Al.....	51
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Total Length CC, TLCC.....	52

Διάγραμμα 13: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Operated Length CC, OLCC. ....	52
Διάγραμμα 14: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα CC, usedCC. ....	53
Διάγραμμα 15: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.....	54
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.....	54
Διάγραμμα 17: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS_Al.....	55
Διάγραμμα 18: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS_Al.....	55
Διάγραμμα 19: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Total Length CC, TLCC. ....	56
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Operated Length CC, OLCC.....	56
Διάγραμμα 21: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα CC, usedCC.....	57

### *Περιεχόμενα Πινάκων*

Πίνακας 1: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις ρυθμίσεις της μηχανής καπνίσματος για κάθε ένα πρωτόκολλο .....	33
Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις ποσότητες για κάθε είδος από τα προϊόντα καπνού που χρησιμοποιήθηκαν και ο αντίστοιχος όγκος νερού που χρησιμοποιήθηκε ώστε ο λόγος L/S να είναι περίπου 10 L/kg. ....	36
Πίνακας 3: Συνθήκες λειτουργίας ICP-MS .....	42
Πίνακας 4: Πίνακας με τις συντομογραφίες που θα χρησιμοποιηθούν σε επόμενα κεφάλαια .....	44
Πίνακας 5: Όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου ανίχνευσης του ICP-MS.....	45
Πίνακας 6: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το TS και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην αχρησιμοποίητη μορφή του. ....	59
Πίνακας 7: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το used TS και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην χρησιμοποιημένη μορφή του.....	60
Πίνακας 8: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το TS_AI και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην αχρησιμοποίητη μορφή του. ....	60
Πίνακας 9: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το, used TS_AI και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην χρησιμοποιημένη μορφή του.....	61
Πίνακας 10: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το συμβατικό τσιγάρο TLCC και τα διαφορετικά μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός). ....	61



Πίνακας 11: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το συμβατικό τσιγάρο OLCC και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην αχρησιμοποίητη μορφή του.....	62
Πίνακας 12: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το used CC και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην χρησιμοποιημένη μορφή του.....	62
Πίνακας 13: Ολική συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού χρησιμοποιημένα και μη. ....	66
Πίνακας 14: Ποσοστό των μετάλλων που ελευθερώθηκε μετά από μία ημέρα έκπλυσης. ....	67
Πίνακας 15: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused TS σε $\mu\text{g}/\text{stick}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused TS. ....	68
Πίνακας 16: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του used TS σε $\mu\text{g}/\text{stick}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα used TS. ....	68
Πίνακας 17: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused TS_A1 σε $\mu\text{g}/\text{stick}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused TS_A1. ....	69
Πίνακας 18: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του used TS_A1 σε $\mu\text{g}/\text{stick}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα used TS_A1. ....	69
Πίνακας 19: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused TLCC σε $\mu\text{g}/\text{cig}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused TLCC. ....	70
Πίνακας 20: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused OLCC σε $\mu\text{g}/\text{cig}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused OLCC. ....	70

Πίνακας 21: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του used CC σε $\mu\text{g}/\text{cig}$ . Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα used CC.....	71
Πίνακας 22: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή $\text{pH}=4$ .....	73
Πίνακας 23: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή $\text{pH}=6$ (υπερκάθαρο νερό).....	74
Πίνακας 24: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή $\text{pH}=8$ .....	74
Πίνακας 25: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή $\text{pH}=4$ .....	75
Πίνακας 26: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή $\text{pH}=6$ (υπερκάθαρο νερό).....	75
Πίνακας 27: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή $\text{pH}=8$ .....	76
Πίνακας 28: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με 3,5% NaCl. ....	77
Πίνακας 29: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με 3,5% NaCl. ....	77
Πίνακας 30: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με συγκέντρωση 2,5 $\text{mg}/\text{L}$ χουμικού οξέος. ....	78
Πίνακας 31: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με συγκέντρωση 2,5 $\text{mg}/\text{L}$ χουμικού οξέος. ....	78
Πίνακας 32: Σύνθεση των πραγματικών δειγμάτων (ποταμός Κοιλιάρης, νερό βροχής και θαλασσινό νερό από παραλία στο κέντρο των Χανίων).....	80

Πίνακας 33: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα tobacco sticks (TS,TS\_AI) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θάλασσα. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.....81

Πίνακας 34: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα (TLCC, OLCC) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θάλασσα. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.....82

Πίνακας 35: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα tobacco sticks (TS,TS\_AI) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θαλασσινό. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.....83

Πίνακας 36: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα (usedCC) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θαλασσινό. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.....84

## Περίληψη

Τα υπολείμματα των τσιγάρων (αποτσιγάρα) αποτελούν τα πιο ευρέως διαδεδομένα απόβλητα της σημερινής εποχής. Πολύ συχνά βρίσκονται πεταμένα σε παραλίες, πεζοδρόμια, δρόμους, πάρκα προκαλώντας σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω των ανόργανων και οργανικών ρύπων που περιέχονται σε αυτά. Στους υδάτινους αποδέκτες εισέρχονται μέσω των φρεατίων υδροσυλλογής δημιουργώντας ρύπανση και προβλήματα στους οργανισμούς και μικροοργανισμούς του εκάστοτε υδάτινου αποδέκτη. Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εξετάζει ποιοτικά και ποσοτικά ανόργανους ρύπους (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se και Zn) που υπάρχουν σε χρησιμοποιημένα και μη προϊόντα καπνού. Τα είδη που εξετάστηκαν ήταν συμβατικά τσιγάρα (conventional cigarettes, CC) και προϊόντα καπνού που θερμαίνονται χωρίς να καίγονται (tobacco sticks) σε δύο εκδοχές, με αλουμίνιο (TS\_Al) και χωρίς (TS). Για τα χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού χρησιμοποιήθηκε μηχανή καπνίσματος που ήταν ρυθμισμένη, ανάλογα με το δείγμα, σε τυποποιημένο πρωτόκολλο. Για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε σύστημα ICP-MS. Σε πρώτο στάδιο μελετήθηκε η βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων σε υπερκάθαρο νερό από χρησιμοποιημένα και μη προϊόντα καπνού για διάφορες χρονικές περιόδους. Από τα αποτελέσματα αυτά προέκυψε ότι η συγκέντρωση στα περισσότερα μέταλλα μετά από χρονικό διάστημα έκπλυσης μίας ημέρας ήταν κοντά στην ισορροπία. Εξαίρεση αποτελούν τα As, Hg που ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, τα Cd και Pb που ανιχνεύτηκαν σε κάποια δείγματα, το Ba του οποίου η συγκέντρωση αυξανόταν με την πάροδο του χρόνου και τέλος το Cu που η συγκέντρωσή του μειωνόταν με την πάροδο του χρόνου. Από την ανάλυση των πειραμάτων για την ποσοτικοποίηση της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που υπάρχουν σε χρησιμοποιημένα και μη προϊόντα καπνού, παρατηρήθηκε ότι το μόνο μέταλλο που δεν ανιχνεύτηκε ήταν το As. Σε δεύτερο στάδιο, διεξήχθησαν πειράματα για την εκτίμηση της ολικής και βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων που περιέχονται στα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού, χρησιμοποιημένα και μη, (χαρτί, φίλτρο, καπνός και στάχτη για τα συμβατικά τσιγάρα) και παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων προέρχεται από τον καπνό. Σε τελευταίο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση που έχουν

διάφορες περιβαλλοντικές παράμετροι (pH, χουμικό οξύ, χλωριούχο νάτριο) και δείγματα από επιφανειακά νερά, στην διαδικασία της έκπλυσης των μετάλλων από προϊόντα καπνού. Ως επιφανειακά ύδατα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από θαλασσινό νερό, από τον ποταμό Κοιλιάρη, και νερό βροχής. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του υπερκάθαρου νερού και παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρξε μεταβολή στις τιμές, συνεπώς οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκπλύονται από τα τσιγάρα σε υπερκάθαρο νερό είναι ίδιες με τις συγκεντρώσεις στα δείγματα των επιφανειακών υδάτων. Συμπέρασμα των αποτελεσμάτων είναι ότι τα προϊόντα καπνού αποτελούν σημαντική πηγή μετάλλων και η απόρριψή τους το περιβάλλον ελλοχεύει πολλούς κινδύνους, επομένως η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος κρίνεται απαραίτητη.

## Abstract

Conventional cigarette butts are the single most collected item in annual international coastal and urban clean-ups. Once dumped, they move through sewer systems and streams into the oceans and/or accumulate in localized areas. Tobacco products act as point sources and leach toxicants. The cumulative effect of many littered cigarette butts may present a significant threat to local organisms as past studies have found cigarette litter toxic to some aquatic species. At the same time, a novel 'heat not burn' tobacco product was introduced that is becoming increasingly popular. However, the impact of disposing these heated tobacco sticks and exposing them to environmental water bodies is unknown. The present work aims to determine the inorganic components (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se and Zn) leached from heated tobacco sticks and conventional cigarettes in water. Two types of tobacco sticks (non-Aluminum and Aluminum versions) and one brand of conventional cigarettes were studied. Tobacco products were operated on a routine analytical cigarette-smoking machine according to a standardized protocol and metal concentrations were determined using ICP-MS. Leaching from used and unused tobacco products into deionized water was initially considered. Almost all metal concentrations reached near-equilibrium conditions after 1 day of leaching. Arsenic was the only metal not detected from used and unused tobacco products. Within 1 day of leaching, the

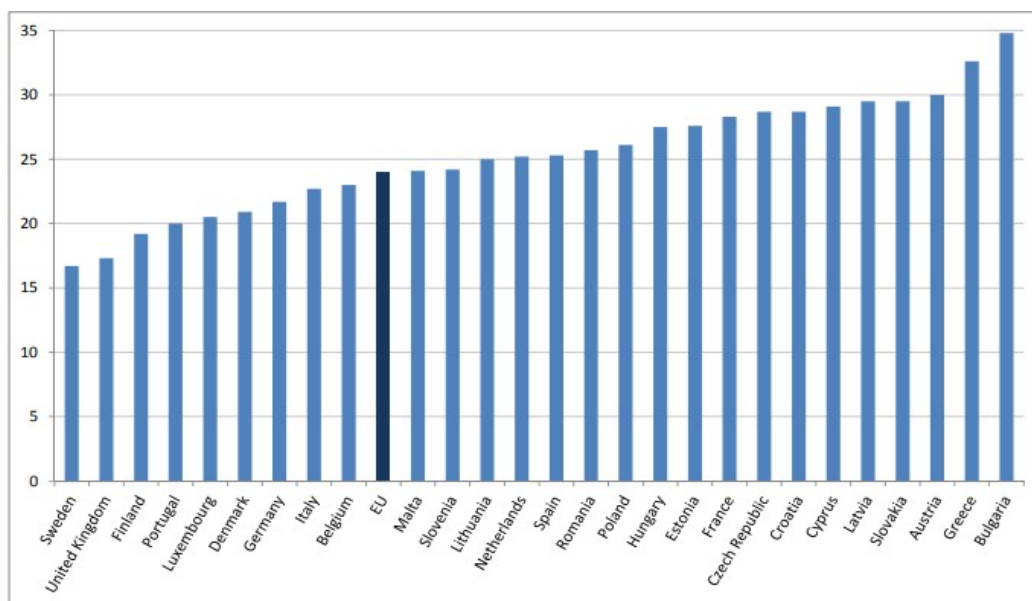
dissolved concentrations of Hg and Pb were below the limits of detection of the analytical method. The dissolved concentration of Ba was found to increased over time. On the other hand the dissolved concentration of Cu was found to decreased over time. The contribution of the different parts of tobacco products (filter, tobacco and paper) to the inorganic content of leachates was assessed for used and unused tobacco products. The total concentration of each metal in used and unused solid tobacco products was initially determined. Arsenic was the only metal not detected in any tobacco product. The total concentration of metals from the different parts of the tobacco products was considered and tobacco was the major source of metals. The effects of varying pH, salt and humic acids on the leaching behavior of metals from tobacco products was also studied, next to the effect of matrix where rainwater, river water and seawater were used to leach metals from used and unused tobacco products. Raising public awareness on the negative impact of discarded tobacco products to the environment, next to taking measures to reduce litter from post-consumption waste is of prime importance.

## Κεφάλαιο Πρώτο: Εισαγωγή

### 1. Γενικά στοιχεία για το τσιγάρο και το κάπνισμα

Η κατανάλωση καπνού αποτελεί κύρια αιτία νοσηρότητας και θνησιμότητας στον κόσμο. Αν και στη σημερινή εποχή οι έρευνες σχετικά με τις αρνητικές συνέπειες που προκαλεί το κάπνισμα βρίθουν εντούτοις, η συνήθεια αυτή παραμένει ακόμη σε υψηλά επίπεδα. Ο καπνός είναι ιδιαίτερα εθιστικός κυρίως λόγω της νικοτίνης, που οδηγεί σε εθισμό και προκαλεί συμπτώματα στέρησης μετά τη διακοπή του από χρόνια χρήση. Οι εθιστικές επιδράσεις της νικοτίνης είναι συγκρίσιμες με προϊόντα των οποίων η χρήση τους έχει απαγορευτεί (1).

Πρόσφατη έκθεση του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization, WHO), εκτιμά ότι το 22% των ανθρώπων ηλικίας 15 ετών και άνω είναι καπνιστές (1). Από το ποσοστό αυτό εκτιμάται ότι 250 εκατομμύρια γυναίκες και 1 δισεκατομμύριο άνδρες είναι καπνιστές.



Εικόνα 1: Ποσοστό καπνιστών ηλικίας 15 ετών και άνω στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης το έτος 2014 (2)

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από τα στοιχεία της εικόνας 1 φαίνονται τα χαμηλότερα και τα υψηλότερα ποσοστά των καπνιστών ηλικίας 15 ετών και άνω, ανά κράτος-μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το έτος 2014. Το ποσοστό των καπνιστών στην Ευρώπη

ανέρχεται στο 24%, δηλαδή 1 στους 4 ηλικίας 15 ετών και άνω καπνίζει. Το μερίδιο αυτό των καπνιστών διαφέρει μεταξύ των δύο φύλλων, για τους άνδρες το ποσοστό αυτό ανέρχεται στο 28,7% ενώ για τις γυναίκες στο 19,5%. Τα χαμηλότερα ποσοστά των καπνιστών για το χρονικό αυτό διάστημα που μελετήθηκε καταγράφηκαν στη Σουηδία (16,7%) και το Ηνωμένο Βασίλειο (17,2%). Αντίθετα υψηλότερα ποσοστά καπνιστών είχαν οι χώρες Βουλγαρία (34,7%) και Ελλάδα (32,6%) (2).

### **1.1. Επιπτώσεις των προϊόντων καπνού στον ανθρώπινο οργανισμό**

Είναι γνωστό ότι η χρήση των προϊόντων καπνού αποτελεί τη σημαντικότερη αιτία νοσηρότητας και θνησιμότητας στον κόσμο. Το κάπνισμα είναι υπεύθυνο για περίπου 6 εκατομμύρια θανάτους ετησίως, 1 στους 10 θανάτους παγκοσμίως και αναμένεται λόγω της αύξησης του αριθμού των καπνιστών στις αναπτυσσόμενες χώρες, να προκαλέσει 8 εκατομμύρια θανάτους μέχρι το 2030 (3, 4). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, κάθε 10 δευτερόλεπτα ένα άτομο χάνει η ζωή του λόγω του καπνίσματος (5).

Η εισπνοή των προϊόντων καπνού, είτε άμεσα (κάπνισμα), είτε έμμεσα (παθητικό κάπνισμα), σχετίζεται με πολλαπλές παθολογικές καταστάσεις που περιλαμβάνουν κυρίως ποικίλους τύπους καρκίνου όπως λάρυγγα, οισοφάγο, πνεύμονες, στομάχι, πάγκρεας, νεφρά, τραχήλου της μήτρας, ουροδόχος κύστη και χρόνιες παθήσεις όπως τύφλωση, καταρράκτη, ανεύρυσμα αορτής, στεφανιαία νόσο, άσθμα, χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια (COPD), αθηροσκλήρωση. Η υψηλή έκθεση του οργανισμού σε τοξικά μέταλλα, η οποία προκύπτει μέσω του καπνίσματος, μπορεί να σχετίζεται με σακχαρώδη διαβήτη και ρευματοειδή αρθρίτιδα (4).

### **1.2. Εναλλακτικοί τρόποι καπνίσματος**

Ο καπνός που παράγεται από την καύση ενός συμβατικού τσιγάρου αποτελεί ένα περίπλοκο χημικό μείγμα ουσιών που περιέχει πάνω από 8000 αναγνωρισμένες ενώσεις. Παράγεται από σύνθετες και επικαλυπτόμενες καύσεις, από διαδικασίες πυρόλυσης, πυροσύνθεσης, απόσταξης, εξάχνωσης και συμπύκνωσης. Κατά τις διαδικασίες αυτές, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 900°C οδηγώντας στην δημιουργία επιβλαβών και δυνητικά επιβλαβών ουσιών για τον ανθρώπινο οργανισμό αλλά και για το περιβάλλον (6, 7).



Εδώ και αρκετά χρόνια, μεγάλη προσοχή δίνεται στην εύρεση εναλλακτικών λύσεων καπνίσματος ώστε να μειωθούν οι κίνδυνοι για την υγεία των ανθρώπων που ελλοχεύουν από τη χρήση των συμβατικών τσιγάρων. Την πρώτη πολύ διαδεδομένη εναλλακτική λύση αποτελούν τα ηλεκτρονικά τσιγάρα (electronic cigarettes, EC). Τα προϊόντα αυτά αποτελούνται από ηλεκτρικές συσκευές θέρμανσης οι οποίες θερμαίνουν και εξατμίζουν ένα υγρό διάλυμα για την παραγωγή ενός εισπνεόμενου αερολύματος που περιέχει νικοτίνη, αρωματικά και άλλες ενώσεις. Η επόμενη προσέγγιση για τη μείωση των επιβλαβών ουσιών που προέρχονται από τα συμβατικά τσιγάρα είναι η θέρμανση του καπνού και όχι η καύση του, σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές που δημιουργούνται στα συμβατικά τσιγάρα, μία διαδικασία που ονομάστηκε «heat not burn». Οι συσκευές αυτής της κατηγορίας ονομάστηκαν ηλεκτρικά θερμαινόμενα συστήματα καπνίσματος (Heated Cigarette Smoking System), ο όρος αυτός αργότερα μετονομάστηκε σε συστήματα θέρμανσης καπνού Tobacco Heating System, THS). Χάρη την ελεγχόμενη θέρμανση των συστημάτων αυτών αποτρέπονται οι διεργασίες καύσης και πυρόλυσης που δημιουργούνται με τον συμβατικό τρόπο καπνίσματος (8, 9).

Στην αγορά ήδη υπάρχει μεγάλη ποικιλία συστημάτων θέρμανσης καπνού τα οποία έχουν κάποιες διαφορές στην αρχή λειτουργίας τους. Τέτοιου είδους συσκευές είναι:

- Τα IQOS από τη Philip Morris International,
- Τα 3T από τη Vapour Tobacco Manufacturing,
- Τα Glo από τη British American Tobacco,
- Τα Ploom Tech από τη Japan Tobacco και άλλα.

Και οι δύο νέες μέθοδοι καπνίσματος έχουν γίνει πολύ δημοφιλείς και αποκτούν μέρα με τη μέρα περισσότερους χρήστες (8). Η παρούσα ερευνητική εργασία εξετάζει την έκπλυση μετάλλων σε υδατικό περιβάλλον από IQOS, τα οποία αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο.

### **1.3. Συστήματα θέρμανσης καπνού IQOS**

Η εταιρεία Philip Morris International εισάγει στο χώρο της καπνοβιομηχανίας ένα νέο προϊόν καπνού στην κατηγορία των συστημάτων θέρμανσης καπνού, με την ονομασία IQOS, όπου τα αρχικά του προέρχονται από την φράση I Quit Ordinary

Smoking, που σημαίνει παραιτούμαι από τον συνηθισμένο τρόπο καπνίσματος. Το σύστημα αυτό αποτελείται από ένα φορτιστή τσέπης, μία ράβδο (heater) στην οποία τοποθετείται η ειδική ράβδος καπνού (tobacco stick) όπου και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες έως 350°C (6). Από το Μάιο του 2018, το IQOS έχει πωληθεί σε περισσότερες από 37 χώρες, συμπεριλαμβανομένων των Ιαπωνία, Ηνωμένο Βασίλειο, Καναδά και Ελλάδα (7).



Εικόνα 2: Σύστημα IQOS, φορτιστής τσέπης, ράβδος θέρμανσης stick και tobacco stick (αριστερά είναι το stick που περιέχει αλουμίνιο γύρω από τον καπνό και δεξιά το TS που δεν περιέχει επιπλέον αλουμίνιο γύρω από τον καπνό)

Η ειδική ράβδος θέρμανσης περιέχει μια ειδική λεπίδα στο εσωτερικό της, που της επιτρέπει να θερμαίνει τον καπνό χωρίς να τον καίει. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παράγεται μία θερμοκρασία αρκετή για να απελευθερώσει μια γευστική ουσία που περιέχει νικοτίνη και να δίνεται η αίσθηση στον καταναλωτή ενός συμβατικού τσιγάρου, χωρίς καύση του καπνού. Η θέρμανση του καπνού διαρκεί για περίπου 6 λεπτά και επιτρέπει τη λήψη έως και 14 εισπνοών στη διάρκεια αυτού του χρόνου. Σε περίπτωση που η θερμοκρασία της λεπίδας θέρμανσης καπνού υπερβεί τους 350°C, σταματά η παροχή ενέργειας (10).

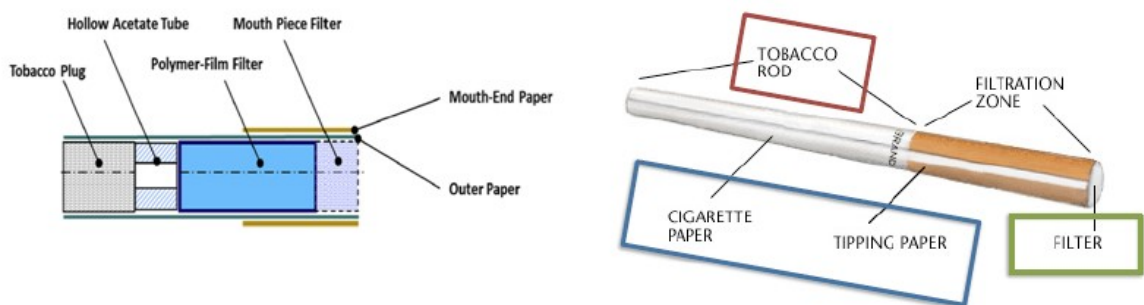
Για να χρησιμοποιήσει το iQOS ένας καταναλωτής, εισάγει το tobacco stick στην ράβδο θέρμανσης iQOS. Η ράβδος θέρμανσης iQOS είναι εξοπλισμένη με

ηλεκτρονικά ελεγχόμενο θερμαντήρα που θερμαίνει το tobacco stick. Ο καταναλωτής πιέζει το κουμπί για να ενεργοποιήσει τη ράβδο ώστε να θερμάνει το προϊόν. Η ράβδος θέρμανσης iQOS έχει μηχανισμό προστασίας για την αποφυγή υπερβολικής θέρμανσης (και πιθανή καύση) του καπνού. Όταν το tobacco stick είναι έτοιμο για χρήση ενεργοποιείται το λαμπάκι που υπάρχει στη ράβδο θέρμανσης του stick (7, 9).

Όταν το συμβατικό τσιγάρο καίγεται ο συνδυασμός καπνού και οξυγόνου που υπάρχει στον αέρα δημιουργεί πολύ καλές συνθήκες για μια συνεχή καύση. Στην περίοδο μεταξύ των εισπνοών, η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην περιοχή της καύσης κυμαίνεται από 600 έως 800°C. Κατά τη διάρκεια των εισπνοών η θερμοκρασία στο κέντρο της καύσης φτάνει τους 900°C. Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι η δημιουργία καπνού και στάχτης. Ο καπνός που δημιουργείται είναι ένα σύνθετο μίγμα από 8000 ενώσεις, κάποιες από τις οποίες ανήκουν στην κατηγορία των επιβλαβών και δυνητικά επιβλαβών ενώσεων. Αντίθετα, στο iQOS, ο καπνός θερμαίνεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (χαμηλότερες από τους 300°C), έτσι δεν δημιουργούνται διεργασίες καύσης με αποτέλεσμα ο καπνός που παράγεται να περιέχει χαμηλότερες ποσότητες επιβλαβών χημικών ουσιών. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν διεργασίες καύσης το tobacco stick διατηρείται ακέραιο μετά τη χρήση του. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα iQOS δεν δημιουργείται στάχτη σε αντίθεση με τα συμβατικά τσιγάρα.

Μία ακόμη διαφορά των iQOS από τα συμβατικά τσιγάρα είναι ο καπνός και το φίλτρο που περιέχεται στα δύο προϊόντα. Τα tobacco sticks δεν περιέχουν στον καπνό τους φύλλα καπνού κομμένα σε μικρά κομμάτια, όπως συμβαίνει με τα συμβατικά τσιγάρα. Αντίθετα, ο καπνός αλέθεται και γίνεται προσθήκη νερού, γλυκερίνης, guar gum και ίνες κυτταρίνης και έπειτα ανασυστάται σε φύλλα (cast leaves) που υπόκεινται σε διαδικασία crimping ώστε να έρθουν σε μορφή συμπιεσμένου καπνού. Η ποσότητα του καπνού που περιέχεται σε ένα stick είναι περίπου 0,32 g σε αντίθεση με τον συμβατικό καπνό όπου η μάζα του κυμαίνεται από 0,55 έως 0,70 g. Τα φίλτρα των δύο ειδών έχουν σημαντικές διαφορές. Το συμβατικό τσιγάρο περιέχει ένα φίλτρο από οξική κυτταρίνη ενώ το tobacco stick περιέχει δύο φίλτρα (εικόνα 3): (10)

- ένα φίλτρο από πολυμερούς-φίλμ για την ψύξη του αεροζόλ (polymer-film filter)
- ένα επιστόμιο φίλτρο οξικής κυτταρίνης χαμηλής πυκνότητας (low density cellulose acetate mouthpiece filter) για υπέρχρη η αίσθηση του συμβατικού τσιγάρου
- ακόμη υπέρχρη ένας κοίλος οξικός σωλήνας (hollow acetate tube) όπου χωρίζει τον καπνό του stick από το πολυμερές φίλτρο.



Εικόνα 3: Τα μέρη από τα οποία αποτελείται το tobacco stick δεξιά και αριστερά τα μέρη του συμβατικού τσιγάρου (10)

Τα νέα προϊόντα θέρμανσης καπνού και όχι καύσης του αποκτούν μέρα με τη μέρα περισσότερους υποστηρικτές. Οι έρευνες σχετικά με την επίδραση των συγκεκριμένων προϊόντων καπνού στο περιβάλλον βρίσκονται σε αρχικό στάδιο. Η μελέτη τοξικών ουσιών που μπορούν να ελευθερωθούν σε περίπτωση απόρριψή τους σε υδάτινο αποδέκτη κρίνεται απαραίτητη.

#### 1.4. Τα υπολείμματα των τσιγάρων

Τα υπολείμματα των τσιγάρων (αποτσίγαρα) θεωρούνται τα πιο ευρέως διαδεδομένα στερεά απόβλητα στον κόσμο. Πάνω από 5,4 τρισεκατομμύρια τσιγάρα πωλούνται σε περισσότερα από 1 δισεκατομμύριο καπνιστές παγκοσμίως και εκτιμάται ότι περίπου το ένα τρίτο των τσιγάρων αυτών μπορούν να καταλήξουν σε δημόσιους χώρους όπως στάσεις λεωφορείων, δρόμους, πάρκα, παραλίες, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4 (3, 11, 12). Αποτελούν περίπου το 19-38% του συνόλου, των αποβλήτων που συλλέγονται ετησίως από τις διαδικασίες καθαρισμού των ακτών (13).



Εικόνα 4: Τρόποι μεταφοράς των αποτσίγαρων στα επιφανειακά ύδατα (3)

Τα υπολείμματα των τσιγάρων είναι πολύ επιβλαβή για το περιβάλλον και δυστυχώς βρίσκονται σε αφθονία σε αυτό. Στη σημερινή εποχή λόγω του νόμου που έχει θεσπιστεί σχετικά με την απαγόρευση του καπνίσματος σε εσωτερικούς χώρους, η ποσότητα των προϊόντων καπνού στους δημόσιους χώρους έχει αυξηθεί, καθώς οι καπνιστές πετούν στο έδαφος τα τσιγάρα τους χωρίς να σκέφτονται το περιβαλλοντικό αντίκτυπο που έχει αυτή τους η κίνηση. Σύμφωνα με έρευνα της αμερικανικής οργάνωσης Legacy Foundation σχετικά με την διάθεση των αποβλήτων αυτών, από τους 1000 καπνιστές που συμμετείχαν, το 74,1 % παραδέχτηκαν ότι έχουν πετάξει τα αποτσίγαρά τους στο έδαφος ή έξω από το παράθυρο του αυτοκινήτου τους τουλάχιστον μία φορά στη ζωή τους (13). Σημαντική συνέπεια της ανεξέλεγκτης απόρριψης των αποβλήτων αυτών στους δημόσιους χώρους είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος, καθώς τα προϊόντα καπνού όταν έρθουν σε επαφή με το νερό ελευθερώνουν τις ενώσεις που περιέχουν.

### 1.5. Επιπτώσεις των προϊόντων καπνού στα ύδατα

Η παρουσία των προϊόντων καπνού στα επιφανειακά ύδατα γίνεται μέσω της ανεξέλεγκτης απόρριψής τους, από τους καπνιστές, είτε έμμεσα σε δημόσιους χώρους όπως πάρκα, δρόμους, πεζοδρόμια, όπου με τα φρεάτια υδροσυλλογής των ομβρίων υδάτων καταλήγουν σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη, είτε άμεσα σε παραλίες, ποτάμια,

λίμνες. Με την είσοδο των προϊόντων καπνού στα επιφανειακά ύδατα ξεκινά η έκπλυση των τοξικών ρύπων (οργανικών και μετάλλων) (14).



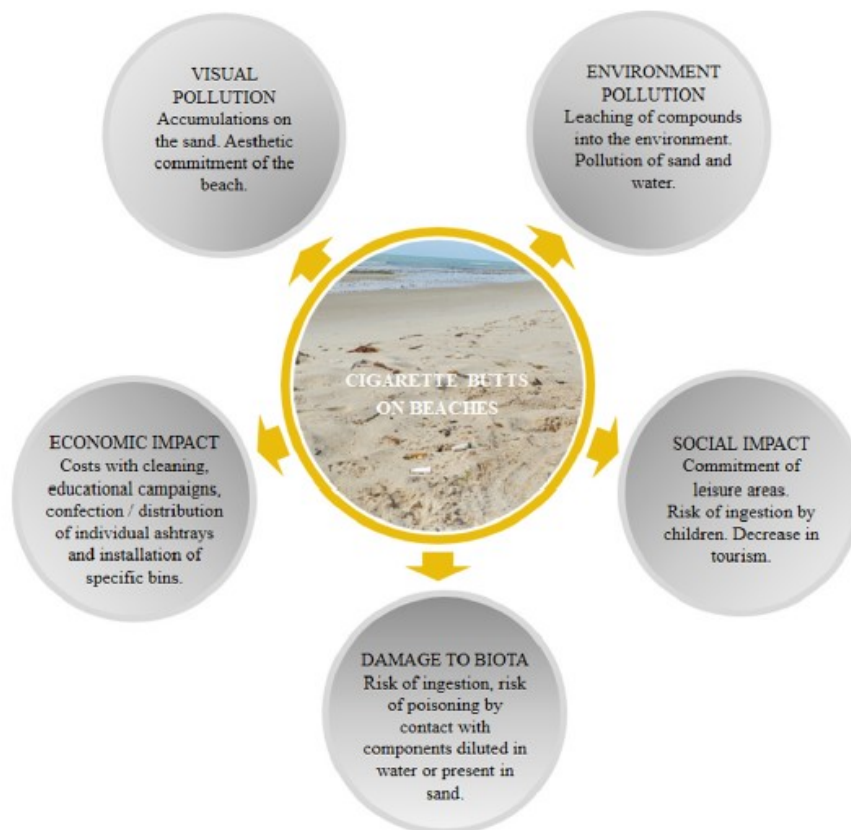
Εικόνα 5: Αποτσίγαρα που οι καπνιστές άφησαν στην παραλία

Όπως έχει αναφερθεί ο καπνός των τσιγάρων αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα χημικών ενώσεων. Τα φίλτρα των τσιγάρων θεωρητικά είναι σχεδιασμένα να απορροφούν τα διάφορα συστατικά του καπνού, συμπεριλαμβανομένων των αερίων εκπομπών και των σωματιδίων. Είναι κατασκευασμένα από οξική κυτταρίνη, η οποία είναι ένα μη βιοαποδομήσιμο πλαστικό που συλλέγει τα χημικά που παράγονται κατά τη διάρκεια του καπνίσματος. Αυτό το συστατικό των τσιγάρων δύσκολα βιοαποδομείται στο περιβάλλον και παραμένει σε αυτό για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλώντας ρύπανση καθώς οι επιβλαβείς χημικές ουσίες που συγκρατούνται από αυτό, ελευθερώνονται όταν αυτό απορριφθεί σε υδατικό περιβάλλον (11, 12). Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2019/904 τα φίλτρα των τσιγάρων έχουν κατηγοριοποιηθεί στην ομάδα των πλαστικών μίας χρήσης (15).

Οι χημικές ουσίες που εκπλύονται από τα τσιγάρα μπορούν να αποβούν τοξικές για τους υδρόβιους οργανισμούς. Τα χημικά συστατικά που περιέχονται στα αποτσίγαρα περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό πολύ τοξικών ενώσεων, κυρίως βαρέα μέταλλα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, νικοτίνη και αιθυλική φαινόλη. Το μείγμα αυτό επιφέρει υψηλά ποσοστά θνησιμότητας στα ψάρια (βλάβη στο ήπαρ και τα βράγχια) και στα αμφίβια. Στα θηλαστικά προκαλεί αλλαγή στο βάρος και στη σύνθεση του σώματός τους, νευροτοξικότητα, ψυχοδιεγερτικές επιπτώσεις και



αλλαγές συμπεριφοράς (16, 17). Έρευνα σχετική με την τοξικότητα των αποτσίγαρων στα ψάρια γλυκών και αλμυρών νερών, έδειξε ότι η τοξικότητά τους αυξάνεται ως εξής: μη καπνισμένα φίλτρα (αποτσίγαρο χωρίς τον καπνό) < καπνισμένα φίλτρα (αποτσίγαρο χωρίς τον καπνό) < αποτσίγαρο (φίλτρο και καπνός) (11).



Εικόνα 6: Επιδράσεις των υπολειμμάτων τσιγάρου στις ακτές (3)

Πέρα από τα σημαντικά προβλήματα που προκαλούν τα αποτσίγαρα στους υδάτινους οργανισμούς και μικροοργανισμούς, η απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες συνδέεται με πολλά οικονομικά και κοινωνικά προβλήματα. Η συσσώρευση πολλών αποτσίγαρων στα επιφανειακά ύδατα επιφέρει υποβάθμιση του τοπίου συνεπώς και μείωση τουρισμού και κατ' επέκταση μείωση των οικονομικών απολαβών της εκάστοτε περιοχής. Επίσης ο καθαρισμός των ακτών αποτελεί μια αρκετά δαπανηρή διαδικασία καθώς απαιτούνται καμπάνιες και εκπαίδευση του ανθρώπινου δυναμικού καθώς και η τοποθέτηση ειδικά διαμορφωμένων κάδων όπου θα απορρίπτονται τα αποτσίγαρα (3).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η είσοδος των αποβλήτων αυτών σε υδάτινο αποδέκτη επιφέρει σοβαρά προβλήματα και στην υγεία των ανθρώπων. Οι ρύποι που ελευθερώνονται από τα εν λόγω απόβλητα μπορούν να εισέρθουν στην τροφική αλυσίδα και κατ' επέκταση στον ανθρώπινο οργανισμό, λόγω της βιοσυσσωρεύσής τους σε υδρόβιους οργανισμούς (εικόνα 7) (13). Αποτελεί επίσης απειλή για την ποιότητα των υδάτων, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που χρησιμοποιούνται ως πόσιμο καθώς τα επιφανειακά νερά που ρυπαίνονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πόσιμο νερό ή οι ρύποι να διαχυθούν στους υπόγειους υδροφορείς που χρησιμοποιούνται ως πόσιμο νερό. Σύμφωνα με έρευνα του Green και των συνεργατών του, ένα μόνο αποτσίγαρο μπορεί να προκαλέσει ρύπανση σε 1000 L νερό (3).



Εικόνα 7: Πιθανοί μέθοδοι με τους οποίους οι ενώσεις των τσιγάρων να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα (13)

### 1.6. Χημικές ενώσεις που βρίσκονται στον καπνό του τσιγάρου

Οι ερευνητές εκτιμούν ότι ο καπνός περιέχει περισσότερες από 8000 χημικές ενώσεις. Έτσι, ο καπνός μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή γνωστών τοξικών ενώσεων όπως νιτροζαμίνες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), παρασιτοκτόνα, ετεροκυκλικές και αρωματικές αμίνες και μέταλλα. Μεταξύ των πολλών βλαβερών και τοξικών ενώσεων που βρέθηκαν στον καπνό, τα μέταλλα



φαίνεται ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην υγεία των ανθρώπων καθώς προκαλούν πληθώρα σοβαρών προβλημάτων σε αυτούς (18).

### **1.6.1. Μέταλλα στα προϊόντα καπνού**

Ο καπνός των τσιγάρων παράγεται το φυτό *Nicotiana tabacum*. Το φυτό αυτό έχει εξαιρετική ικανότητα στο να απορροφά και να μεταφέρει ιόντα μετάλλων από το έδαφος στο οποίο καλλιεργείται, μέσω του ριζικού του συστήματος, στα φύλλα του, όπου και τα αποθηκεύει. Η βιοσυσσωρευση των τοξικών βαρέων μετάλλων στο φυτό αυτό και η μεταφορά τους στον καπνό των τσιγάρων αποτελεί ένα μεγάλο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία καθώς τα φύλλα του φυτού αυτού χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των προϊόντων καπνού (4, 18, 19, 20).

Ο βαθμός συσσωρευσης βαρέων μετάλλων στο *N. tabacum* προκύπτει από μια σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ του εδάφους και του φυτού. Παράγοντες όπως οι κλιματολογικές συνθήκες, η φυτική ποικιλία, η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων και το pH του εδάφους είναι καθοριστικοί για την πρόσληψη μετάλλων από το φυτό. Το pH του εδάφους σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων σε αυτό, όσο μικρότερο είναι το pH τόσο μεγαλύτερη και η βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων αυτών (21). Επιπλέον επιβάρυνση του καπνού με μέταλλα μπορεί να γίνει κατά το στάδιο παραγωγής των προϊόντων και κατά την διαδικασία λεύκανσης του χαρτιού που χρησιμοποιείται γύρω από τον καπνό και το φίλτρο του τσιγάρου (20).



Εικόνα 8: *Nicotiana tabacum*

Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να έρθει σε επαφή με αυτά τα μέταλλα κατά τη διάρκεια του καπνίσματος. Ένα μέρος μετάλλων εισπνέεται και φτάνει στους πνεύμονες του καπνιστή, και ένα άλλο μέρος βρίσκεται στον καπνό που δημιουργείται κατά το ενδιάμεσο των εισπνοών και αποτελεί σημαντική πηγή έκθεσης σε μέταλλα. Για το λόγο αυτό και το παθητικό κάπνισμα αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων (19). Στην συνέχεια αναφέρονται τα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

#### *Αλουμίνιο (Al)*

Το αλουμίνιο (Al) βρίσκεται σε αφθονία μέσα στον καπνό. Προκαλεί ανεπιθύμητες ενέργειες στο νευρικό σύστημα και έχει ως αποτέλεσμα απώλεια μνήμης, προβλήματα ισορροπίας και απώλεια συντονισμού. Για το λόγο αυτό η έκθεση στο μέταλλο αυτό είναι πιθανόν να οδηγήσει στην εμφάνιση της νόσου Alzheimer (22). Το Al ανταγωνίζεται επίσης και μεταβάλλει το μεταβολισμό του ασβεστίου σε πολλά συστήματα οργάνων, συμπεριλαμβανομένου και του εγκεφάλου (5).

#### *Αρσενικό (As)*

Το φυτό *N. tabacum* απορροφά το αρσενικό (As) που υπάρχει στο έδαφος. Πολλές φορές κατά τη διάρκεια καλλιέργειας του φυτού προστίθενται εντομοκτόνα που περιέχουν ανόργανες ενώσεις αρσενικού που είναι ιδιαίτερα τοξικές και

καρκινογόνες. Η μακροχρόνια έκθεση σε ανόργανο As μπορεί να οδηγήσει σε χρόνια δηλητηρίαση, καρκίνο του δέρματος και του πνεύμονα. Για τους λόγους αυτούς το As έχει καταταχθεί στη πρώτη ομάδα, από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, IARC), για πρόκληση καρκίνου (18, 23).

#### **Βάριο (Ba)**

Το βάριο (Ba) είναι ένα φυσικό στοιχείο το οποίο υπάρχει σε αφθονία στον γήινο φλοιό της Γης. Το πιο γνωστό τοξικό αποτέλεσμα του βαρίου είναι η υποκαλιαιμία, καθώς το Ba εμποδίζει την παθητική εκροή του ενδοκυτταρικού καλίου. Επίσης, όταν το μέταλλο αυτό εισέρθει στον οργανισμό μέσω της εισπνοής ή κατάποσης προκαλεί ταχυκαρδία, υπέρταση. Ακόμη προκαλεί ερεθισμούς στο δέρμα και είναι ικανό να προκαλέσει δερματικές παθήσεις (24, 25).

#### **Κάδμιο (Cd)**

Κύρια πηγή καδμίου (Cd) στον ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί το κάπνισμα. Έρευνες έχουν αποδείξει ότι οι καπνιστές έχουν σχεδόν διπλάσια επίπεδα καδμίου στο σώμα τους από τους μη καπνιστές. Αυτό συμβαίνει διότι το φυτό *N. tabacum* μπορεί πολύ εύκολα να απορροφήσει το Cd που βρίσκεται στο έδαφος και να το μεταφέρει στα φύλλα του όπου και το συσσωρεύει (5). Η λήψη μικρών ποσοτήτων από Cd για πολλά χρόνια, δεδομένου ότι το Cd αποθηκεύεται κυρίως σε οστά, ήπαρ και νεφρά, μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα νεφρά και εύθραυστα οστά. Ακόμη το Cd έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος και έχει καταταχθεί στη πρώτη ομάδα από τον IARC (23).

#### **Μόλυβδος (Pb)**

Ο μόλυβδος (Pb) μπορεί να βρεθεί στο τσιγάρο μέσω εδάφους που έχει υποστεί ρύπανση στο οποίο καλλιεργείται το *N. tabacum* (από ρίψη αποβλήτων που περιέχουν Pb, από φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα) και στο στάδιο επεξεργασίας των τσιγάρων (23). Το μέταλλο αυτό είναι εξαιρετικά τοξικό και είναι ικανό να προκαλέσει σοβαρές επιδράσεις στον εγκέφαλο, στο νευρικό σύστημα και στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Η αύξηση του επιπέδου του Pb στον οργανισμό επιφέρει μείωση στα επίπεδα νοημοσύνης (IQ) και προβλήματα συμπεριφοράς. Έχει

αναφερθεί ότι ο Pb που υπάρχει στον καπνό σχετίζεται με διαταραχές στην ανάπτυξη του εμβρύου και στην ανάπτυξη του εγκεφάλου. Αποτελεί επίσης ένα σημαντικό δείκτη πρόκλησης καρκίνου (5).

#### *Νικέλιο (Ni)*

Το νικέλιο (Ni) που υπάρχει στο έδαφος απορροφάται από το φυτό του καπνού, και συγκεντρώνεται στα φύλλα. Κατά τη διαδικασία της καύσης του τσιγάρου το Ni αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται στον καπνό των τσιγάρων και δημιουργεί ενώσεις καρβονυλίου (26). Το 1990, η ομάδα εργασίας του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον καρκίνο αξιολόγησε τις επιδημιολογικές και πειραματικές μελέτες για τον καρκίνο που σχετίζονται με το Ni και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις του νικελίου είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο (5).

#### *Σελήνιο (Se)*

Το σελήνιο έχει αναφερθεί ότι λειτουργεί ως προστατευτικός παράγοντας για καρκίνο και για καρδιακές παθήσεις (23). Το φυτό *N. tabacum* και ο καπνός τσιγάρων περιέχουν Se, έχει αποδειχθεί όμως ότι το κάπνισμα μειώνει τα επίπεδα Se στο αίμα. Ακόμη μεγαλύτερη πρόσληψη Se από το όριο μπορεί να προκαλέσει ασθένειες όπως κόπωση, κατάθλιψη, δερματίτιδα και γαστρεντερική διαταραχή (27).

#### *Υδράργυρος (Hg)*

Ο υδράργυρος (Hg) θεωρείται το πιο τοξικό βαρέως μέταλλο στο περιβάλλον. Η πρόσληψή του από τον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να γίνει πρωτίστως μέσω της τροφής (ειδικότερα από τα ψάρια) και δευτερευόντως από το κάπνισμα. Ο Hg έχει τη δυνατότητα να συνδυαστεί με άλλα στοιχεία και να σχηματίσει οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Η έκθεση του ανθρώπου σε αυτές τις ενώσεις μπορεί να βλάψει τον εγκέφαλο, τα νεφρά και ακόμα την ανάπτυξη του εμβρύου (22). Λόγω των πολλών και δυσμενών επιδράσεων που συνδέονται με την έκθεση σε Hg, το ανώτατο όριο του μετάλλου αυτού στο πόσιμο νερό από τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) είναι 0,002mg/L και 0,001 mg/L αντίστοιχα (22).

### *Χαλκός (Cu)*

Ο χαλκός (Cu) σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ένα από τα βασικά στοιχεία για τον ανθρώπινο μεταβολισμό (23, 24). Ο Cu αποτελεί ένα μικροθρεπτικό συστατικό για τα φυτά, αλλά μπορεί να αποβεί εξαιρετικά τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η υπερκατανάλωση Cu από την τροφή και το νερό επιφέρει σοβαρά προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό. Για αυτό η περιεκτικότητα αυτού του μετάλλου στα τρόφιμα και το νερό πρέπει να ελέγχεται καθημερινά (28).

### *Χρώμιο (Cr)*

Το χρώμιο (Cr) ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, το οποίο βρίσκεται στο περιβάλλον σε δύο μορφές, το Cr (III) και το Cr (VI). Το Cr (III) είναι ελάχιστα διαλυτό και λιγότερο τοξικό, ενώ το Cr (VI) είναι περισσότερο διαλυτό στο νερό και είναι εξαιρετικά τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς. Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογενές και έχει καταταχθεί στη πρώτη ομάδα από τον IARC (18). Η ανώτερη τιμή έκθεσης Cr για το πόσιμο νερό, σύμφωνα με τον EPA και τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA), δε πρέπει να υπερβαίνει το 1 mg/L (25).

### *Ψευδάργυρος (Zn)*

Ο ψευδάργυρος (Zn) αποτελεί βασικό συστατικό διαφόρων ενζυμικών συστημάτων για την παραγωγή ενέργειας, τη σύνθεση πρωτεϊνών και τη ρύθμιση της ανάπτυξης του οργανισμού (23). Σύμφωνα με το Ολοκληρωμένο Πληροφοριακό Σύστημα Κινδύνου (IRIS), ο Zn κατατάσσεται στην κατηγορία των μη καρκινογόνων μετάλλων (1). Ωστόσο σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα. Ο EPA συνιστά η τιμή του Zn στο πόσιμο νερό να μην ξεπερνά τα 5 mg/L (25).

Το νερό αποτελεί πηγή ζωής για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Η ρύπανσή του από μέταλλα είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που επηρεάζει ολόκληρο το περιβάλλον. Τα μέταλλα μπορούν είτε να βιοσυσσωρευτούν σε οργανισμούς και να εισέρθουν στην τροφική αλυσίδα, είτε να μεταφερθούν σε ύδατα που χρησιμοποιούνται για πόσιμο νερό. Τα προϊόντα καπνού περιέχουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων και η ρίψη τους στο περιβάλλον επιφέρει σοβαρά προβλήματα.

Έρευνες έχουν αποδείξει ότι η απόρριψή των συμβατικών τσιγάρων σε υδάτινο αποδέκτη οδηγεί σε ελευθέρωση τοξικού μείγματος ενώσεων συμπεριλαμβανομένων και των μετάλλων. Έρευνες σχετικές με την έκπλυση μετάλλων από τα νέα προϊόντα καπνού που θερμαίνονται χωρίς να καίγονται, στο νερό δεν υπάρχουν, επομένως κρίνεται απαραίτητη η μελέτη των μετάλλων που μπορούν να ελευθερωθούν σε έναν υδάτινο αποδέκτη από τέτοιου είδους προϊόντα.

## Κεφάλαιο Δεύτερο: Πειραματική Διαδικασία

### 2. Σκοπός της έρευνας

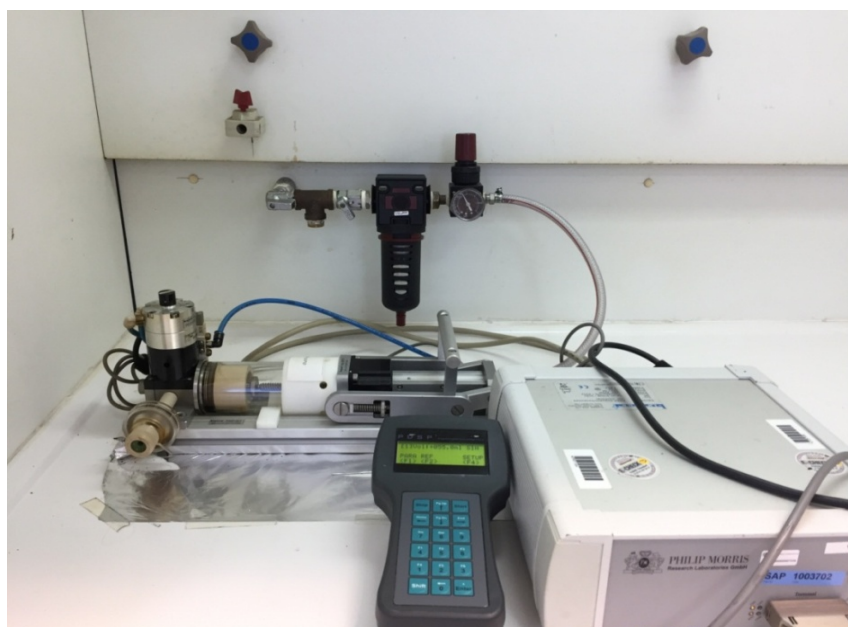
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι πρώτον η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση των μετάλλων που υπάρχουν σε χρησιμοποιημένα και μη προϊόντα καπνού, τα οποία μπορούν να ελευθερωθούν όταν βρεθούν σε υδάτινο περιβάλλον. Τα προϊόντα καπνού που εξετάστηκαν ήταν συμβατικά τσιγάρα Marlboro (Red Label) και τα νέα προϊόντα καπνού (tobacco sticks) σε δύο εκδοχές με αλουμίνιο γύρω από τον καπνό και χωρίς. Δεύτερον να ελεγχθεί ποιο από τα μέρη των προϊόντων καπνού (χαρτί, φίλτρο και καπνός) συνεισφέρει περισσότερο στην έκλυση των μετάλλων σε υδάτινο περιβάλλον. Τρίτον να βρεθεί η ολική συγκέντρωση των μετάλλων που υπάρχει στα δύο διαφορετικά προϊόντα αλλά και στα διάφορα μέρη τους (χαρτί, φίλτρο, καπνός και στάχτη για τα συμβατικά). Τέλος να ελεγχθεί αν οι περιβαλλοντικές παράμετροι όπως το pH, το NaCl, το χουμικό οξύ και τα πραγματικά δείγματα επηρεάζουν την έκλυση των μετάλλων από αυτά τα προϊόντα.

Στις επόμενες ενότητες αυτού του κεφαλαίου αναλύονται εκτενώς οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την υλοποίηση των παραπάνω στόχων καθώς και τα μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν.

## 2.1. Μηχανή καπνίσματος

Η προετοιμασία των χρησιμοποιημένων προϊόντων καπνού έγινε με χρήση της μηχανής καπνίσματος από τη Burghart (Wedel, Germany) (εικόνα 9). Η μηχανή αυτή είχε μόνο μία θύρα στην οποία μπορούσε να καπνίζεται ένα προϊόν τη φορά. Ήταν τοποθετημένη μέσα σε απαγωγό ώστε ο καπνός που δημιουργείται κατά την διάρκεια λειτουργίας της να μην εισέρχεται στο χώρο του εργαστηρίου.

Για την προετοιμασία των χρησιμοποιημένων προϊόντων καπνού η μηχανή καπνίσματος προγραμματίστηκε κατάλληλα, ανάλογα με το είδος του τσιγάρου που θα χρησιμοποιούνταν (συμβατικά ή tobacco sticks) κάθε φορά. Για τα συμβατικά τσιγάρα η συσκευή ρυθμίστηκε με βάση το πρωτόκολλο ISO 3308:2012 ενώ για τα tobacco sticks η ρύθμιση έγινε σύμφωνα με το πρότυπο υγείας του Καναδά (Health Canada Intense, HCI). Για την ανάφλεξη των συμβατικών τσιγάρων χρησιμοποιήθηκε αναπτήρας χωρίς φλόγα ενώ για τη θέρμανση των tobacco sticks χρησιμοποιήθηκε η ράβδος θέρμανσης IQOS™ 2.4 Plus. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά του κάθε προτύπου για τον κάθε τύπο δείγματος. Στα συμβατικά τσιγάρα το επιθυμητό μήκος μετά τη λειτουργία της μηχανής είναι 3mm από το φίλτρο.



Εικόνα 9: Μηχανή καπνίσματος



	Πρωτόκολλο ISO 3308:2012	Πρότυπο υγείας του Καναδά Health Canada Intense, HCI
<b>Puff volume</b>	55mL	35mL
<b>Puff duration</b>	2s	2s
<b>Puff period</b>	60s	30s

Πίνακας 1: Συγκενρωτικός πίνακας με τις ρυθμίσεις της μηχανής καπνίσματος για κάθε ένα πρωτόκολλο

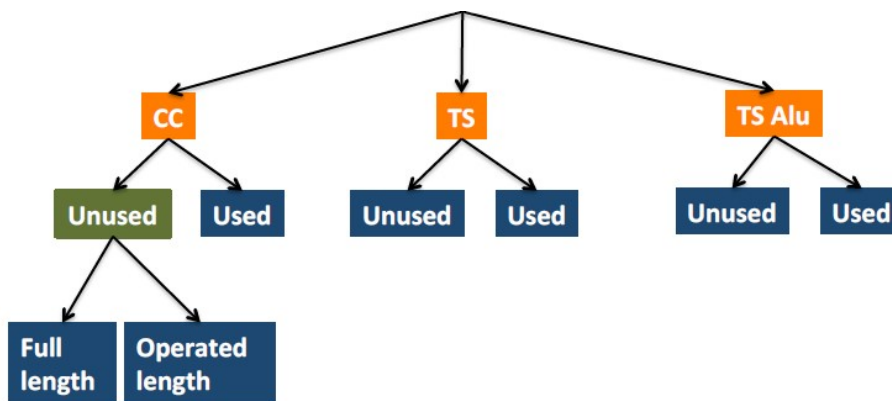
## 2.2. Αντιδραστήρια, όργανα και συσκευές

- Συμβατικά τσιγάρα Marlboro Red Label (Conventional Cigarettes, CC)
- IQOS sticks με αλουμίνιο και χωρίς (TS\_AI, TS αντίστοιχα)
- Ράβδος θέρμανσης IQOS™ 2.4 Plus από τη Philip Morris Products (Neuchatel, Switzerland)
- Υπερκάθαρο νερό από σύστημα καθαρισμού ύδατος Barnstead EASYpureRF, από την εταιρεία Thermo Scientific (Dubuque, USA).
- Falcons Tubes 50mL, polypropylene από την εταιρεία Sarstedt
- Νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$  >68% v/v) από την εταιρεία Fisher Scientific, (Loughborough, UK)
- Υδροξείδιο του Νατρίου ( $\text{NaOH}$  ≥98%, pellets) από την εταιρεία Honeywell, (Seelze, Germany)
- Χλωριούχο νάτριο, από την εταιρεία Penta, (Radiova, Praha)
- Χουμικό οξύ, από την εταιρεία Fluka, (Buchs, Switzerland)
- Basic 20+ pH meter από την εταιρεία Crison, (Alella, Spain)
- Φίλτρα πορώδους 0,45μm από την εταιρεία Whatman, (Dassel, Germany)
- Συσκευή διήθησης κενού, Pall, German Laboratory
- Shaker orbital του οίκου Heidolph, Unimax 1010, (Essex, UK)
- Συσκευή Φυγοκέντρωσης Haraeus Labofuge από την εταιρεία ThermoFisher Scientific, (Waltham, USA)
- ICP-MS 7500 cx triple quadrupole συζευγμένο με Autosampler Series 3000 και τα δύο από την εταιρεία Agilent Technologies.

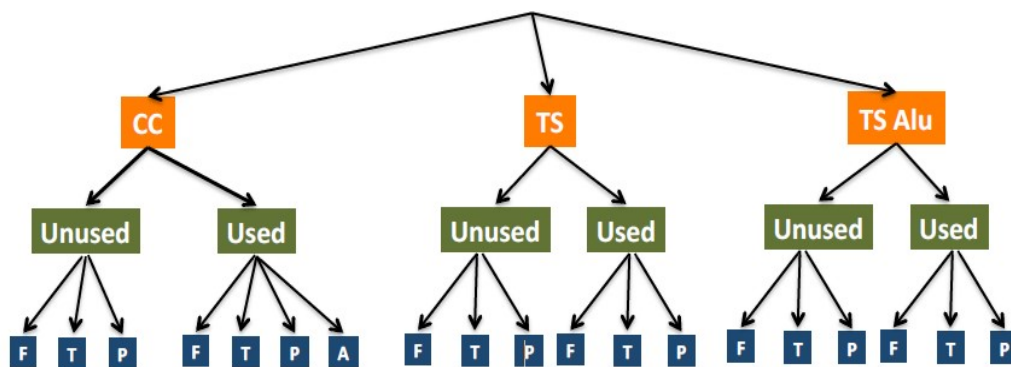
Τα προϊόντα Marlboro Red Label και tobacco sticks με αλουμίνιο προμηθεύτηκαν από κατάστημα που εμπορεύεται προϊόντα καπνού στα Χανιά. Τα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Philip Morris Products S.A. (Neuchatel, Switzerland) καθώς δεν κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά.

### 2.3. Πειραματική Διαδικασία

Τα προϊόντα καπνού που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων (tobacco sticks και συμβατικά τσιγάρα) φυλάσσονταν στην κανονική τους συσκευασία μέχρι την χρήση τους. Η διαδικασία της έκπλυσης έγινε σε πλαστικά κωνικά φιαλίδια (falcon tubes), από πολυπροπυλένιο, τα οποία έκλειναν αεροστεγώς. Για κάθε μία από τις παραμέτρους που εξετάζονταν, οι πειραματικές διαδικασίες διεξήχθησαν εις τριπλούν. Το πρώτο στάδιο των πειραμάτων περιλαμβάνει την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της βιοδιαθέσιμης και ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που εκπλύνονται από τα προϊόντα καπνού, όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 10. Σε επόμενο στάδιο έγινε η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της βιοδιαθέσιμης και ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων από τα διάφορα μέρη του προϊόντος (εικόνα 11).



Εικόνα 10: Σχηματική διαδικασία των πειραμάτων για την βιοδιαθέσιμη και ολική συγκέντρωση των μετάλλων από χρησιμοποιημένα και μη προϊόντα καπνού



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση των πειραμάτων που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό της βιοδιαθέσιμης και ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων από τα διάφορα μέρη των χρησιμοποιημένων και μη προϊόντων καπνού

Σύμφωνα με την Απόφαση του Συμβούλιου της 19ης Δεκεμβρίου του 2002 για τον καθορισμό των κριτηρίων και των διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής, σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/EK, έχει θεσπιστεί ο λόγος υγρής προς στερεής φάσης L/S να είναι 10 L/kg. Με βάσει αυτό υπολογίστηκαν η μάζα των τσιγάρων και ο όγκος του νερού που χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά (29).

### 2.3.1. Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού

Στα πειράματα για την βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν ολόκληρα τα τσιγάρα. Για τα αχρησιμοποιήτα συμβατικά τσιγάρα χρησιμοποιήθηκαν δύο μήκη: το ένα αφορούσε το ολόκληρο τσιγάρο (unused total length CC) και το άλλο τροποποιήθηκε καταλλήλως ώστε το μήκος του να αντιστοιχεί στο μήκος των χρησιμοποιημένων συμβατικών τσιγάρων, δηλαδή 3mm από το φίλτρο, (unused operated length CC). Για τα αχρησιμοποιήτα συμβατικά στο ολικό μήκος, τα tobacco sticks χρησιμοποιημένα και μη, χρησιμοποιήθηκαν τρία τσιγάρα από το κάθε είδος σε κάθε πείραμα, με όγκο νερού 25 mL, ώστε ο λόγος L/S να είναι περίπου 10 L/kg (29). Για να διατηρηθεί ο λόγος αυτός σταθερός και στα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα έγιναν πειράματα με 6 συμβατικά τσιγάρα και όγκο νερού 15 mL, ίδια πειράματα έγιναν και με τα αχρησιμοποιήτα συμβατικά στο τροποποιημένο μήκος τους.

Προϊόν Καπνού	Ποσότητα	Μέσος όρος Μάζας (g)	Όγκος Νερού (mL)
Unused TS Used TS	3 sticks	2,3 2,1	25
Unused TS_AI Used TS_AI	3 sticks	2,4 2,2	25
Unused total length CC	3 cigarettes	2,5	25
Unused operated length CC	6 cigarettes	1,5	15
Used CC	6 cigarettes	1,5	15

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις ποσότητες για κάθε είδος από τα προϊόντα καπνού που χρησιμοποιήθηκαν και ο αντίστοιχος όγκος νερού που χρησιμοποιήθηκε ώστε ο λόγος L/S να είναι περίπου 10 L/kg.

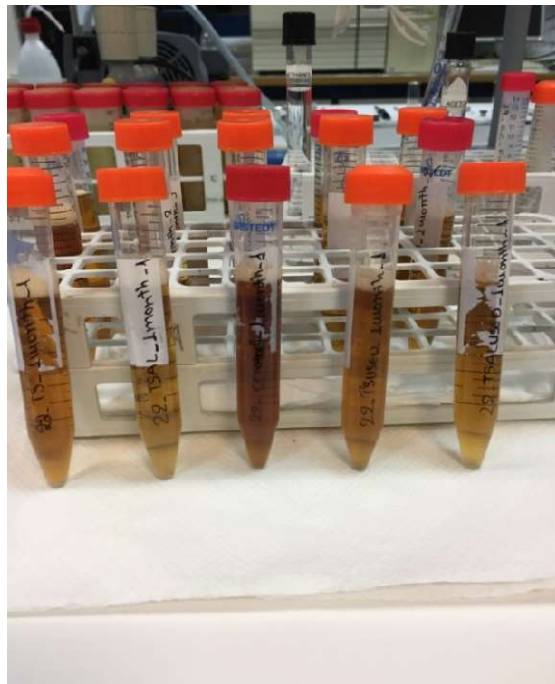
Το πρώτο στάδιο της έκπλυσης περιελάμβανε τη μέτρηση της μάζας των προϊόντων καπνού τα οποία στην συνέχεια τοποθετούνταν σε πλαστικά φιαλίδια (falcons) και εν συνέχεια τοποθετούνταν το υπερκάθαρο νερό 25 mL ή 15 mL ανάλογα με το είδος και την ποσότητα των προϊόντων καπνού που υπήρχαν στα falcons κάθε φορά. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται αναλυτικά το είδος, η ποσότητα, η μάζα των τσιγάρων και ο όγκος του νερού που χρησιμοποιήθηκε. Τα προϊόντα καπνού αφήνονταν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (0,5, 1, 8, 24, 48, 144h) ώστε να γίνει η έκπλυση των μετάλλων σε θερμοκρασία δωματίου και σε ταχύτητα 180 rpm (εικόνα 12). Μετά το πέρας του εκάστοτε χρονικού διαστήματος, γινόταν διήθηση των δειγμάτων από συσκευή διήθησης κενού (εικόνα 13). Το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε είχε πορώδες 0,45μm. Για την ανάλυση των μετάλλων γινόταν προσθήκη 0,3 mL HNO<sub>3</sub> σε κάθε διηθημένο δείγμα και εν συνεχεία γινόταν η ανάλυση τους από σύστημα ICP-MS.



Εικόνα 12: Διαδικασία ανάδευσης των δειγμάτων σε ταχύτητα 180 rpm και θερμοκρασία 25 °C



Εικόνα 13: Διαδικασία διήθησης των δειγμάτων μετά το πέρας της έκπλυσης από φίλτρο πορώδους 0,45μm με τη βοήθεια συσκευής διήθησης κενού.



Εικόνα 14: Δείγματα έτοιμα για ανάλυση από το σύστημα ICP-MS

### 2.3.2. Ολική συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού

Η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από τα προϊόντα καπνού έγινε με όξινη χώνευση χρησιμοποιώντας  $\text{HNO}_3$ . Ένα τσιγάρο από κάθε είδος χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτών. Για την διαδικασία αυτή κάθε τσιγάρο ερχόταν σε μορφή σκόνης. Το επόμενο βήμα περιλάμβανε τη μέτρηση της μάζας του δείγματος. Στη συνέχεια τοποθετούνταν στα falcons όπου προστίθονταν 9mL από το  $\text{HNO}_3$  και αφήνονταν για ανάδευση 3 μέρες σε ταχύτητα 180 rpm. Μετά το χρονικό διάστημα αυτό προσθέτονταν σε κάθε δείγμα υπερκάθαρο νερό μέχρις ότου ο τελικός όγκος να είναι 45 mL και αφήνονταν για ανάδευση 4 μέρες για να επέλθει ισορροπία, στην ίδια ταχύτητα. Τέλος τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για τον καλύτερο διαχωρισμό των στερεών από το υγρό διάλυμα. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα ICP-MS.





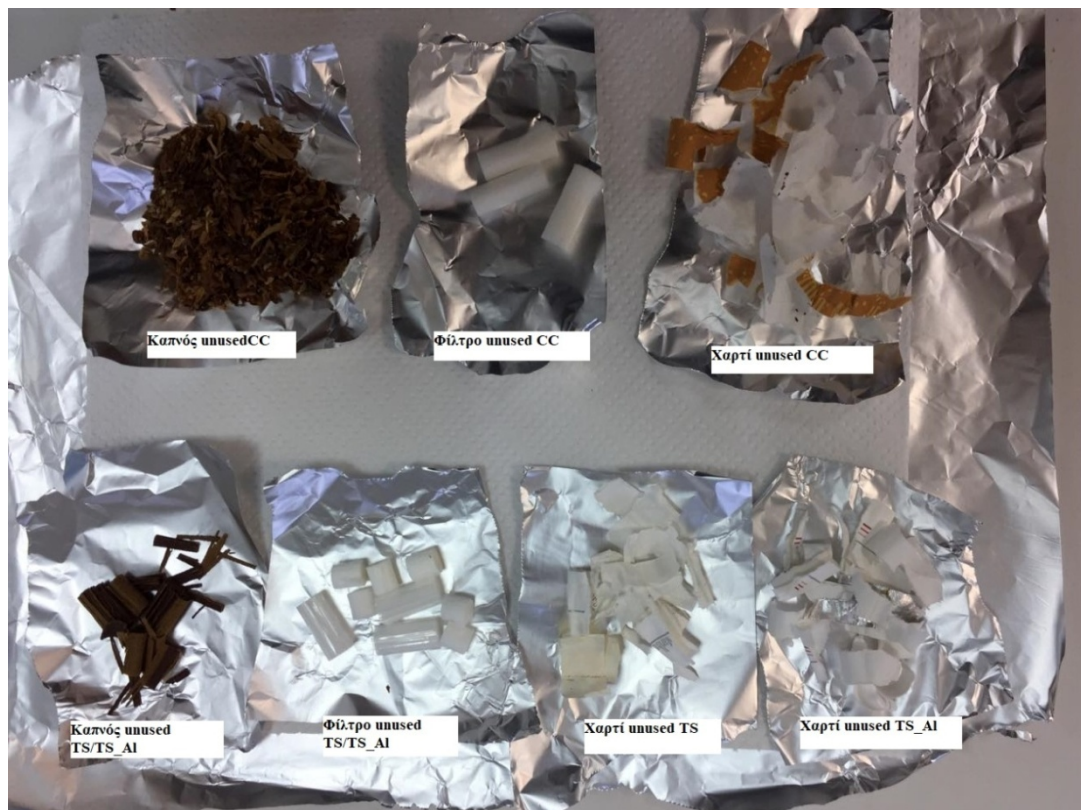
Εικόνα 15: Στην εικόνα φαίνονται τα δείγματα που θα αναλυθούν για την ποσοτικοποίηση της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που υπάρχουν σε ολόκληρα τα προϊόντα καπνού. Τα δείγματα της εικόνας είναι μετά το στάδιο της φυγοκέντρωσης όπου και φαίνεται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων.

### 2.3.3. Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από τα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού

Για την μελέτη της βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων που εκπλύονται από τα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού (χαρτί, φίλτρο, καπνός και στάχτη για τα συμβατικά τσιγάρα) χρησιμοποιήθηκαν, για τα αχρησιμοποίητα και χρησιμοποιημένα tobacco sticks και στις δύο εκδοχές τους (με αλουμίνιο και χωρίς) και αχρησιμοποίητα CC ολικό μήκος, 3 τσιγάρα από το κάθε είδος με 25 mL υπερκάθαρου νερού, ενώ για τα αχρησιμοποίητα στο τροποποιημένο μήκος CC και χρησιμοποιημένα CC χρειάστηκαν 6 τσιγάρα με 15 mL. Για τα συμβατικά τσιγάρα συλλέχθηκε η στάχτη από 3 τσιγάρα με όγκο νερού 25 mL.

Το πρώτο στάδιο αποτελούνταν από τον διαχωρισμό των διαφόρων μερών των προϊόντων καπνού σε χαρτί, φίλτρο και καπνό (εικόνα 16). Στα falcons τοποθετούνταν ξεχωριστά το χαρτί, το φίλτρο και ο καπνός και προσθέτονταν ο απαραίτητος όγκος νερού σύμφωνα με το είδος του τσιγάρου. Τα δείγματα αφήνονταν για ανάδευση μία ημέρα σε ταχύτητα 180rpm και σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης τα δείγματα συλλέγονταν και οδηγούνταν για διήθηση μέσω φίλτρου πορώδους 0,45μm. Στα δείγματα που

χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των μετάλλων έγινε προσθήκη 0,3 mL  $\text{HNO}_3$  και ανάλυση από το σύστημα ICP-MS.



Εικόνα 16: Στην εικόνα φαίνονται τα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού (χαρτί, φίλτρο, καπνός)

Η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από τα μέρη των προϊόντων καπνού (χαρτί, φίλτρο, καπνός) έγινε με όξινη χώνευση χρησιμοποιώντας  $\text{HNO}_3$ . Κάθε μέρος του τσιγάρου ερχόταν σε μορφή σκόνης και μετρούνταν η μάζα του. Εν συνεχεία τοποθετούνταν σε διαφορετικά falcons και προστίθονταν 9mL από το  $\text{HNO}_3$  και αφήνονταν για ανάδευση 3 μέρες σε ταχύτητα 180rpm. Μετά το χρονικό διάστημα αυτό προστίθονταν σε κάθε δείγμα υπερκάθαρο νερό μέχρις ότου ο τελικός όγκος κάθε δείγματος να είναι 45 mL και αφήνονταν για ανάδευση 4 μέρες για να επέλθει ισορροπία, στην ίδια ταχύτητα. Τέλος τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για τον καλύτερο διαχωρισμό των στερεών από το υγρό διάλυμα. Η ανάλυση έγινε από το σύστημα ICP-MS.



## 2.4. Σύστημα Φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι μια τεχνολογία στοιχειακής ανάλυσης, ικανή να ανιχνεύσει το μεγαλύτερο μέρος των στοιχείων του περιοδικού πίνακα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων, της ανάλυσης περιβαλλοντικών δειγμάτων, της γεωχημικής ανάλυσης, της μεταλλουργίας, της φαρμακευτικής και κλινικής έρευνας.



Εικόνα 17: Σύστημα ICP-MS

Κατά την ανάλυση των μετάλλων με το ICP-MS αξιοποιήθηκε η δυνατότητα του οργάνου να λειτουργεί σε collision (He) mode, με στόχο την παραγωγή ακόμα πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων λόγω του περιορισμού των ισοβαρών παρεμποδίσεων. Η ανάλυση με το ICP-MS πλεονεκτεί έναντι των άλλων τεχνικών (ατομική απορρόφηση, φασματοφωτομετρία, σταθμικός προσδιορισμός και άλλες) ως προς τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, το μεγαλύτερο εύρος γραμμικότητας, την ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση και την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων σε σειρά σε σύντομο χρονικό διάστημα.

<b>RF power (W)</b>	<b>1500</b>
<b>Plasma gas flow (L/min)</b>	0,82
<b>Auxiliary gas flow (L/min)</b>	0,26
<b>Sampling/Skimmer cone</b>	Ni
<b>Nebulizer type</b>	MicroMist
<b>S/C temperature</b>	2°C
<b>Replicates</b>	3
<b>Collision gas</b>	He
<b>Collision gas flow (mL/min)</b>	4,5
<b>Reaction gas</b>	H <sub>2</sub>
<b>Reaction gas flow (mL/min)</b>	3,5
<b>Solution uptake (uL/min)</b>	160
<b>Integration time (sec per mass)</b>	0,3

**Πίνακας 3: Συνθήκες λειτουργίας ICP-MS**

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος ICP-MS. Γενικά, η έκφραση των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης (5 τουλάχιστον επίπεδα συγκέντρωσης, με συντελεστή συσχέτισης (r) της τάξης του 0,99) χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις κατάλληλης καθαρότητας (Merck). Τα όρια ανίχνευσης προέκυψαν από τις καμπύλες βαθμονόμησης με κατάλληλους μαθηματικούς υπολογισμούς (Chemstation Software by Agilent). Ο έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τον μεγάλο αριθμό δειγμάτων αλλά και το κόστος της ανάλυσης, βασίστηκε:

- a. στον έλεγχο της καμπύλης βαθμονόμησης σε ένα τουλάχιστον επίπεδο συγκέντρωσης (με πρότυπες ενώσεις αναφοράς (Merck),
- b. στην ανάλυση spiked δειγμάτων και
- c. στην ανάλυση διπλών δειγμάτων σε ποσοστό 10% των συνολικών, για κάθε ημέρα ανάλυσης. Τα αποτελέσματα κρίνονταν ικανοποιητικά όταν η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) ήταν σε αποδεκτά όρια ( $RSD\% < 10\%$ ).

Σε διαφορετική περίπτωση, γινόταν επανέλεγχος των κρίσιμων σημείων της ανάλυσης (προετοιμασία δείγματος, ανάλυση προτύπων & δειγμάτων), τυχόν διορθωτικές κινήσεις και εκ νέου ανάλυση της «προβληματικής» ομάδας των δειγμάτων.

## Κεφάλαιο Τρίτο: Αποτελέσματα και Συμπεράσματα

### 3. Αποτελέσματα

#### 3.1. Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων στο νερό από προϊόντα καπνού

##### 3.1.1. Έκπλυση μετάλλων από ολόκληρα τσιγάρα

Οι συνθήκες θερμοκρασίας και ταχύτητας ανάδευσης των πειραμάτων της βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων που εκπλύονται από προϊόντα καπνού σε υδατικό περιβάλλον ήταν 25 °C και 180 rpm αντίστοιχα. Οι χρόνοι που επιλέχθηκαν για την μελέτη της κινητικής έκπλυσης των μετάλλων ήταν μεταξύ 30 min και 6 days. Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται σε μg/stick ή μg/cig ανάλογα με το προϊόν καπνού στο οποίο αντιστοιχούν (tobacco sticks, συμβατικά τσιγάρα αντίστοιχα).

TS	Tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο	USED TS	Χρησιμοποιημένα Tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο
TS_AI	Tobacco sticks με αλουμίνιο	USED TS_AL	Χρησιμοποιημένα Tobacco sticks με αλουμίνιο
TLCC	Συμβατικά τσιγάρα στο ολικό μήκος	USEDCC	Χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα
OLCC	Συμβατικά τσιγάρα σε τροποποιημένο μήκος (3mm από το φίλτρο)		

Πίνακας 4: Πίνακας με τις συντομογραφίες που θα χρησιμοποιηθούν σε επόμενα κεφάλαια

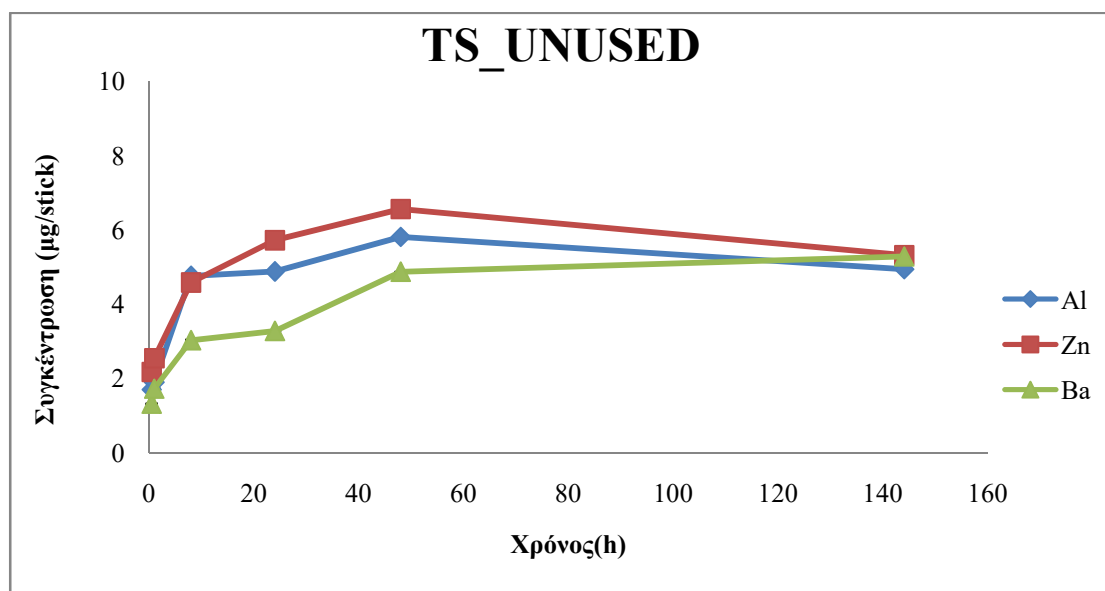
Στοιχείο(mass)	LOD (μg / L)	LOQ (μg / L)
<b>Al (27)</b>	2,60	8,67
<b>Cr (52)</b>	0,113	0,377
<b>Ni (60)</b>	0,295	0,983
<b>Cu (63)</b>	0,041	0,135
<b>Zn (66)</b>	0,071	0,235
<b>As (75)</b>	0,019	0,064
<b>Se (82)</b>	0,361	1,203
<b>Cd (111)</b>	0,036	0,118
<b>Ba (137)</b>	0,076	0,255
<b>Hg (202)</b>	0,006	0,020
<b>Pb (208)</b>	0,016	0,054

Πίνακας 5: Όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου ανίχνευσης του ICP-MS

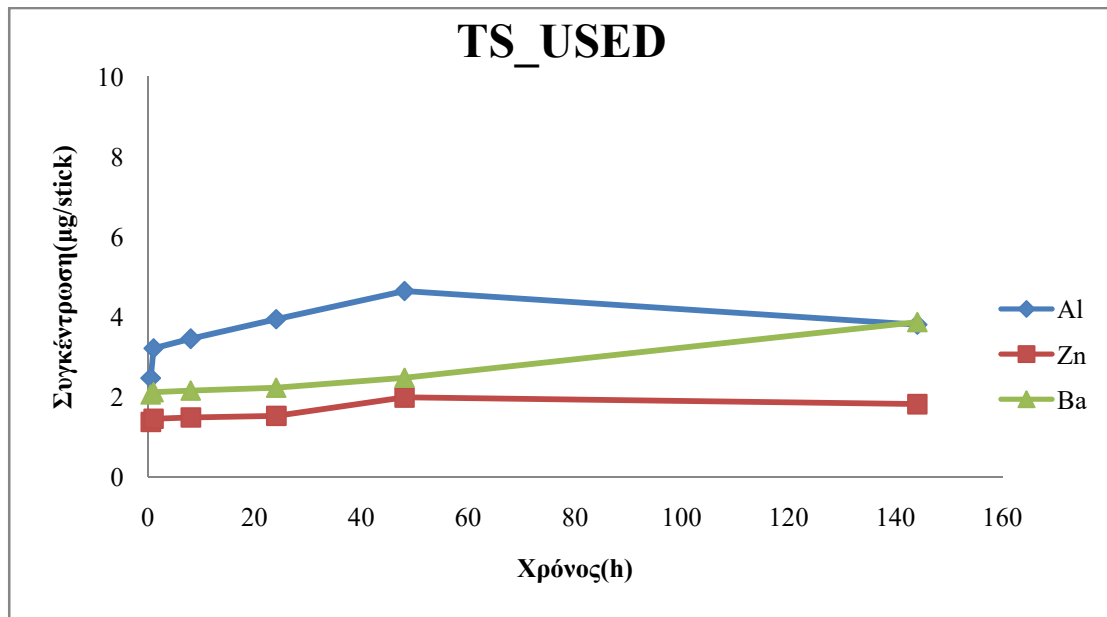
#### Αρσενικό, Υδράργυρος

Στην περίπτωση της βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης του As και του Hg, οι συγκεντρώσεις τους βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα προϊόντα καπνού και συνεπώς δεν υπάρχουν διαγράμματα.

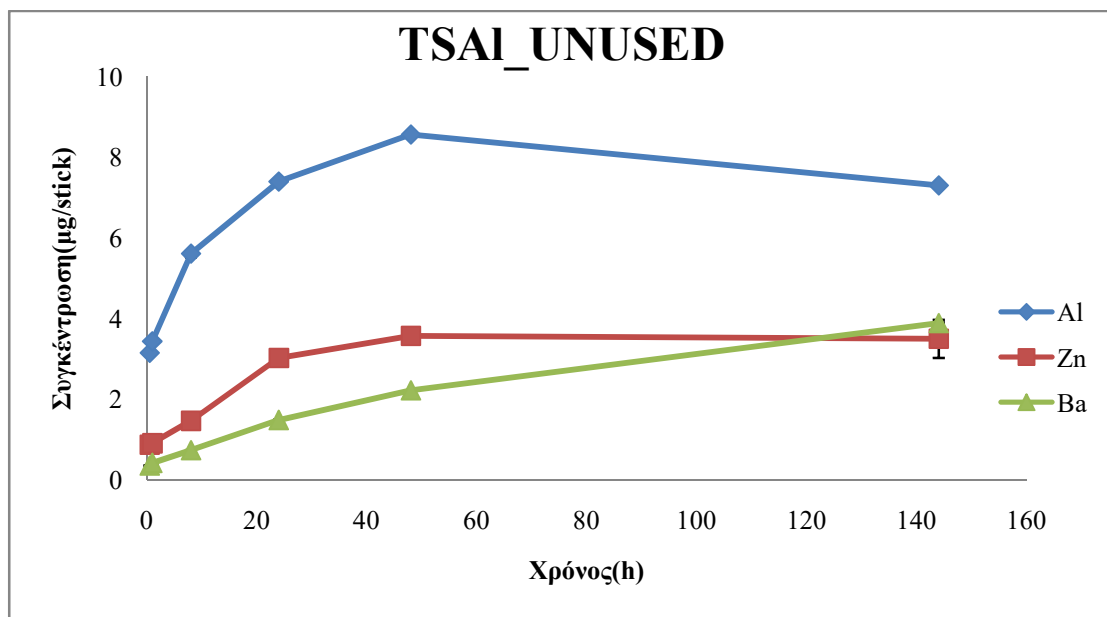
#### Αλουμίνιο, Ψευδάργυρος, Βάριο



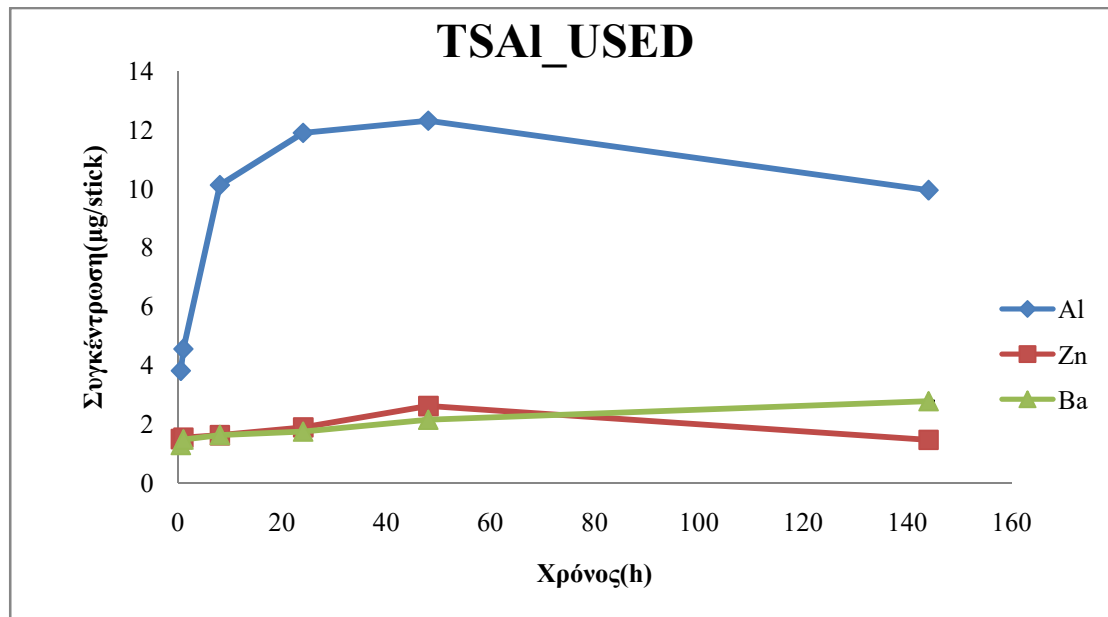
Διάγραμμα 1: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.



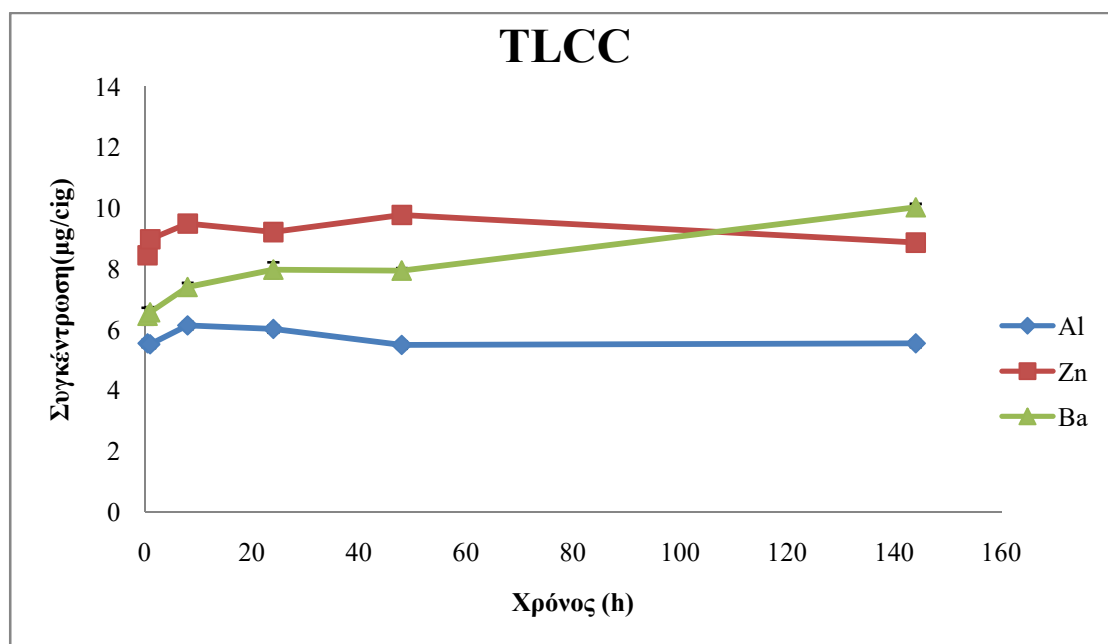
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, used TS.



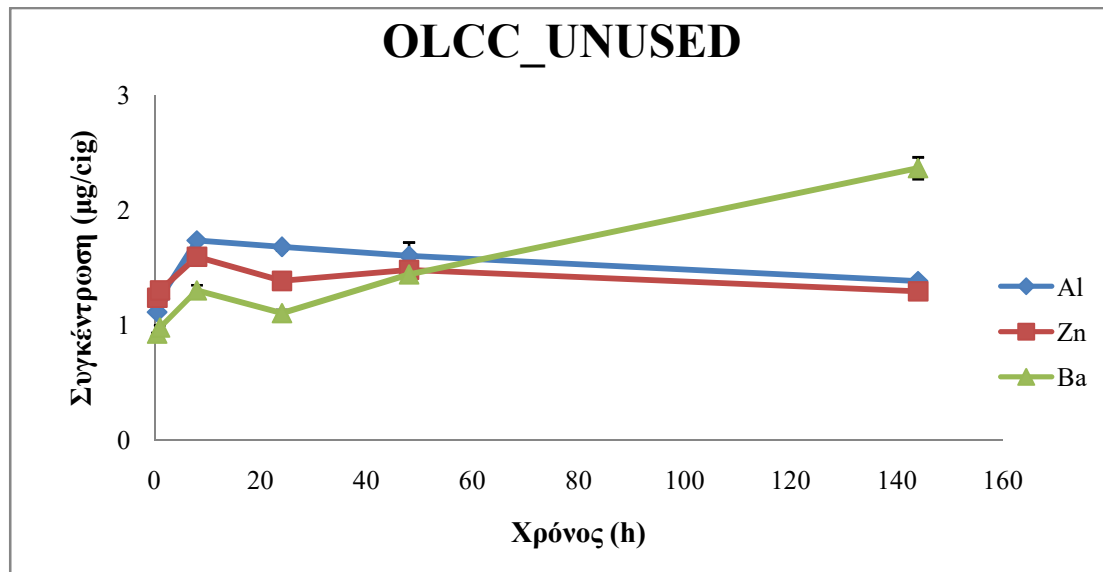
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αγρησιμοποιήτα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS\_Al.



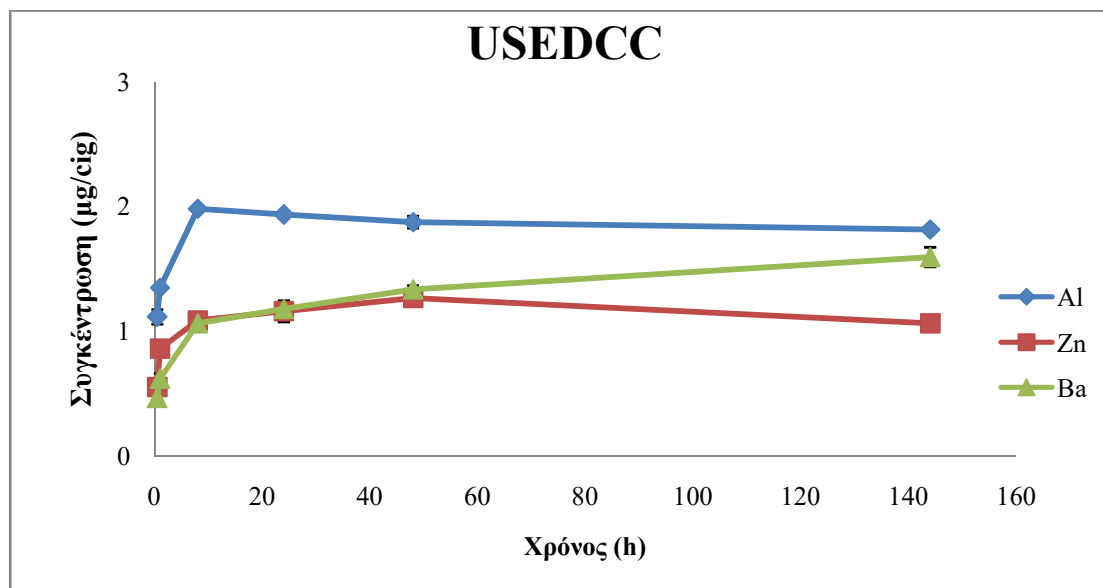
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks με αλουμίνιο, usedTS\_Al.



Διάγραμμα 5: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιούμενα συμβατικά τσιγάρα Total Length CC, TLCC.



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποιήτα συμβατικά τσιγάρα Operated Length CC, OLCC.



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Al, Zn, Ba που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα CC, usedCC.

Στα διαγράμματα 1 έως 7 παρουσιάζονται οι κινητικές έκπλυσης των μετάλλων Al, Zn, Ba. Το Al παρουσιάζει μικρή μείωση στην συγκέντρωσή του με την πάροδο του χρόνου σχεδόν σε όλα τα προϊόντα καπνού. Στα tobacco sticks η μείωση γίνεται μετά από 2 ημέρες, ενώ στα συμβατικά η παρατήρηση αυτή γίνεται αισθητή μετά από

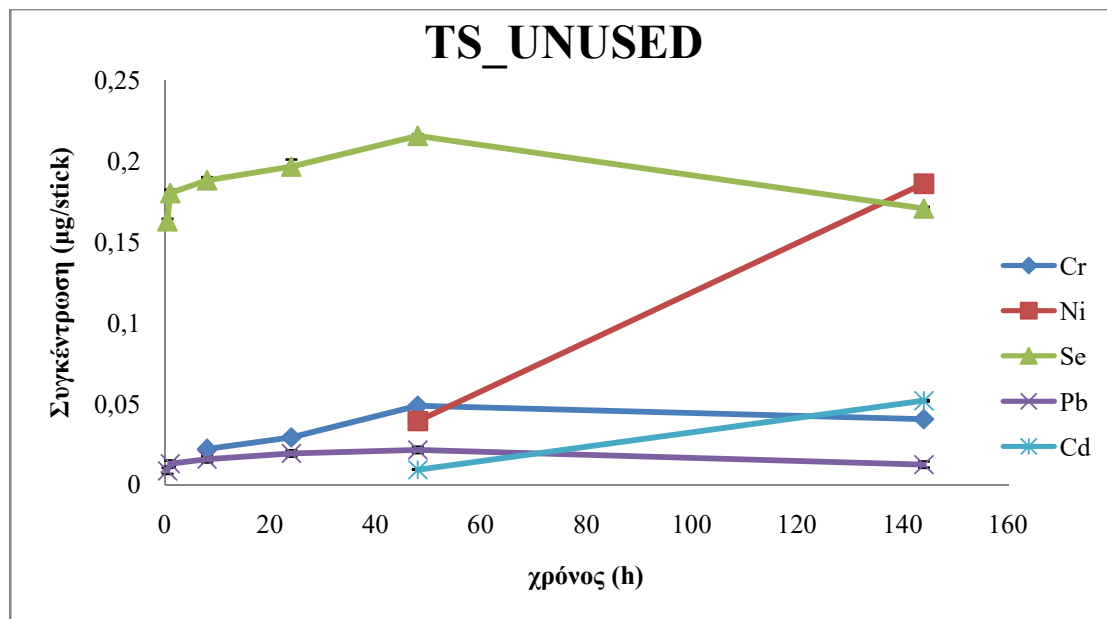


σχεδόν μία ημέρα, εξαίρεση αποτελεί το TLCC όπου η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή μετά από 48h έκπλυσης. Η παρατήρηση αυτή συμπίπτει με αυτή των Moerman και των συνεργατών του, οι οποίοι μελέτησαν την κινητική των μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα και χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα σε υδατικό περιβάλλον. Από την μελέτη αυτή υποστηρίχτηκε ότι η μείωση του Al μπορεί να οφείλεται πιθανώς στον σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων και συμπλοκών που απομακρύνθηκαν με τη διήθηση πριν το στάδιο της ανάλυσης (30).

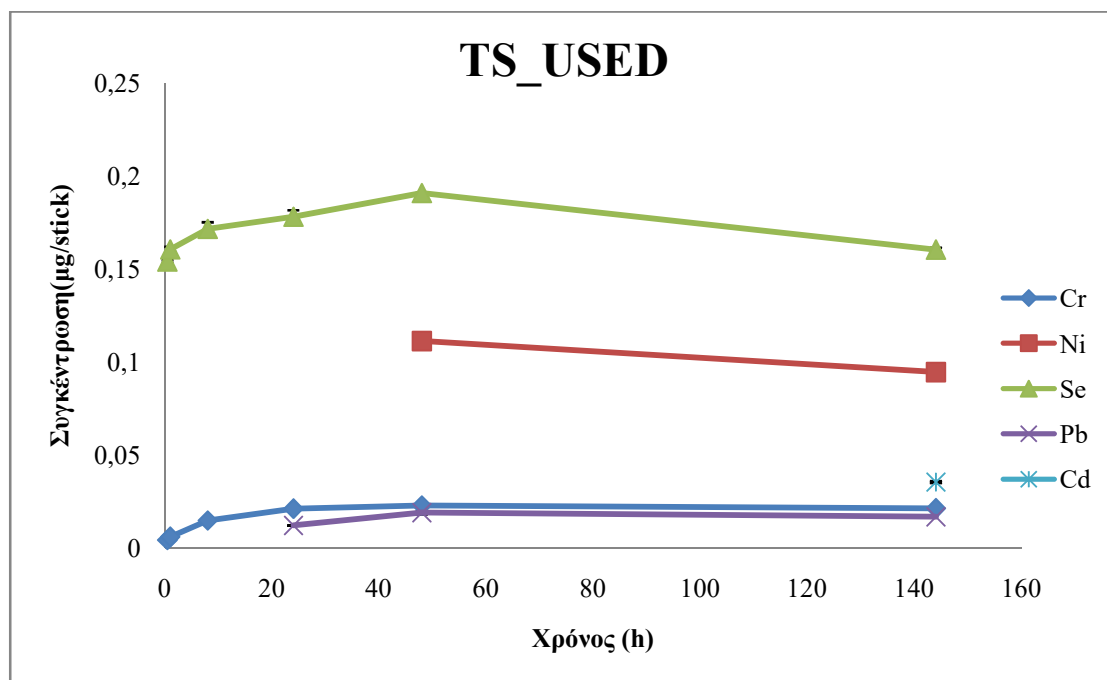
Όσον αφορά το Ba, φαίνεται ότι δεν φτάνει σε ισορροπία για το χρονικό διάστημα που εξετάζεται, ενώ η συγκέντρωσή του αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα προϊόντα καπνού. Αυτό σημαίνει ότι όσο περισσότερο «μένουν» τα προϊόντα καπνού στο υδάτινο περιβάλλον τόσο περισσότερη ποσότητα από το συγκεκριμένο μέταλλο θα ελευθερώνεται. Η έρευνα των Moerman και των συνεργατών, απέδειξε ότι το Ba ακόμη και μετά από 34 ημέρες έκπλυσης δεν είχε φτάσει σε ισορροπία. Παρατηρείται λοιπόν ότι όλα τα προϊόντα καπνού χρησιμοποιημένα ή μη μπορούν να προκαλέσουν ρύπανση των υδάτων για περισσότερο από ένα μήνα (30).

Όπως φαίνεται η συγκέντρωση του Zn δεν παρουσιάζει σημαντική αλλαγή μετά το χρονικό διάστημα 8 – 48h έκπλυσης στα συμβατικά τσιγάρα. Η έρευνα των Moerman και των συνεργατών, έδειξε ότι η βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση του Zn παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από μία ημέρα έκπλυσης. Η γρήγορη επίτευξη της ισορροπίας έχει ως συνέπεια την άμεση οξεία επίδραση αυτού του μετάλλου σε μικροοργανισμούς που είναι ευαίσθητοι σε αυτό καθώς μεγάλο μέρος του εκπλύεται σε σύντομο χρονικό διάστημα (30).

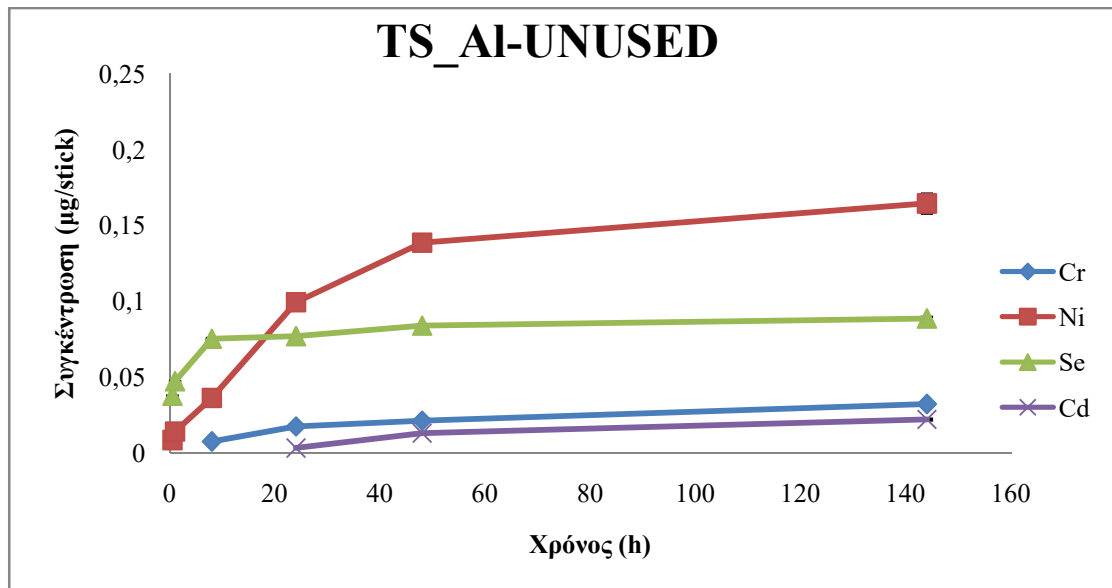
Χρώμιο, Νικέλιο, Σελήνιο, Μόλυβδος, Κάδμιο



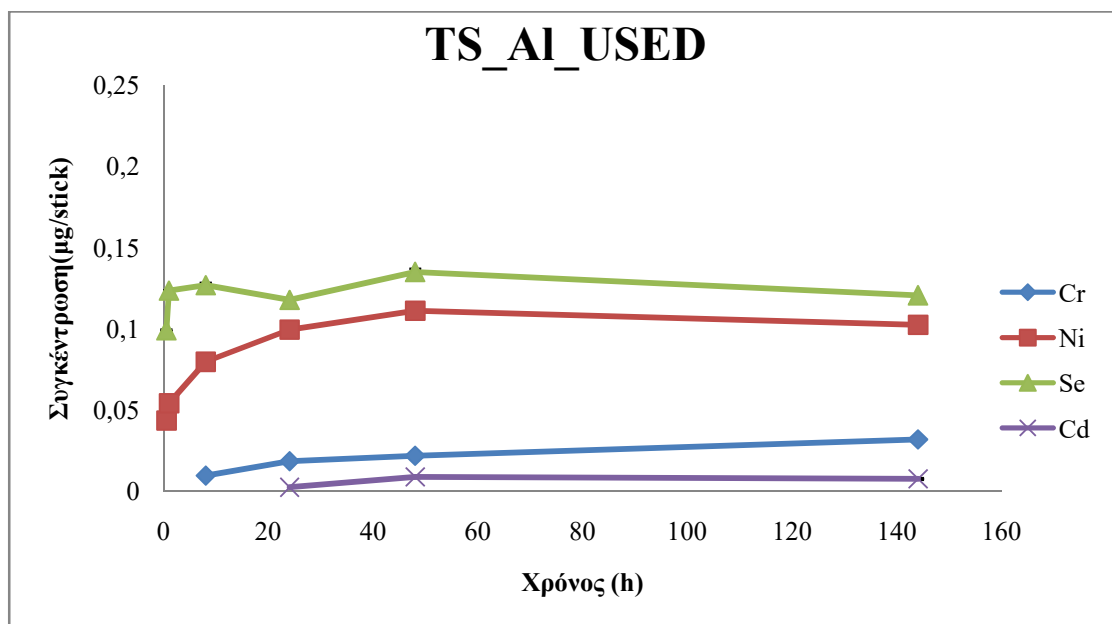
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποιήτα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.



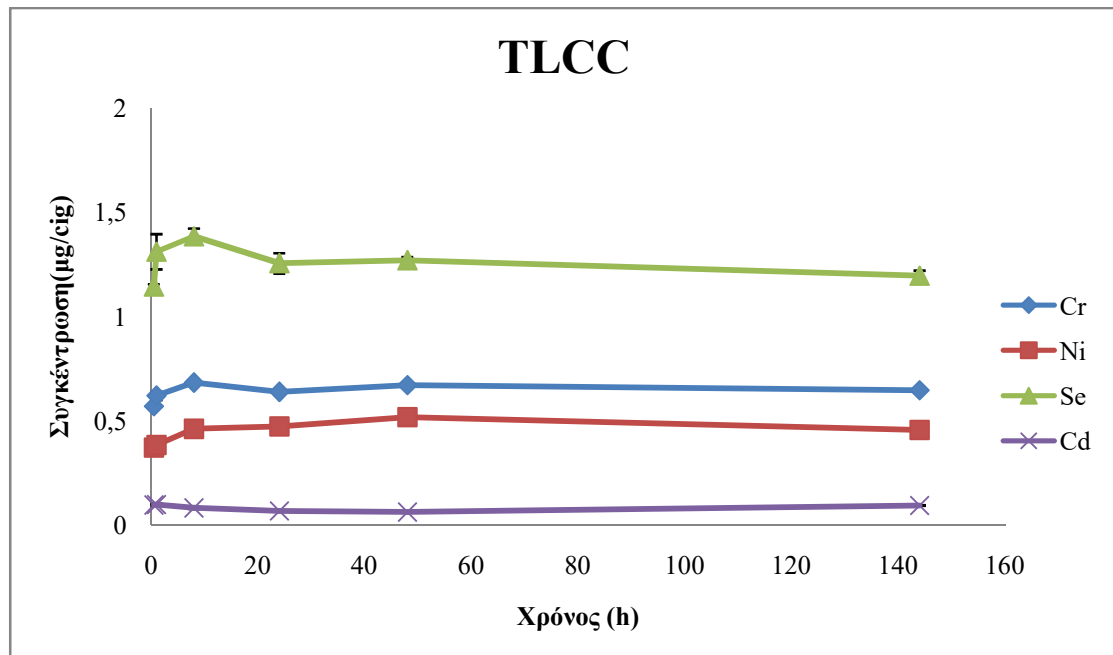
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, usedTS.



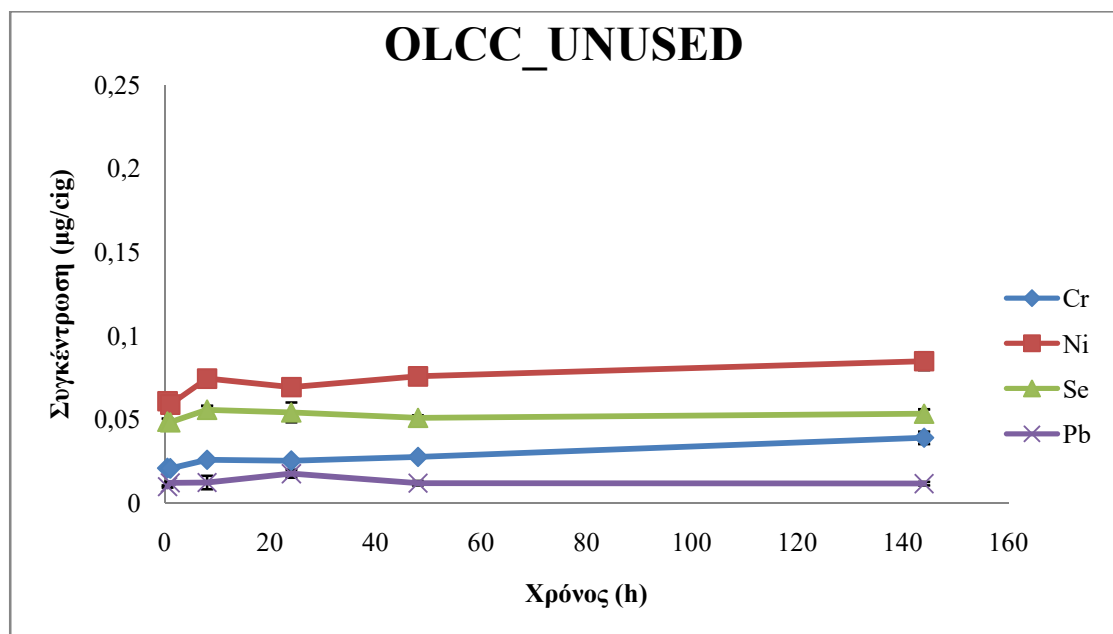
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποιήτα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS\_AI.



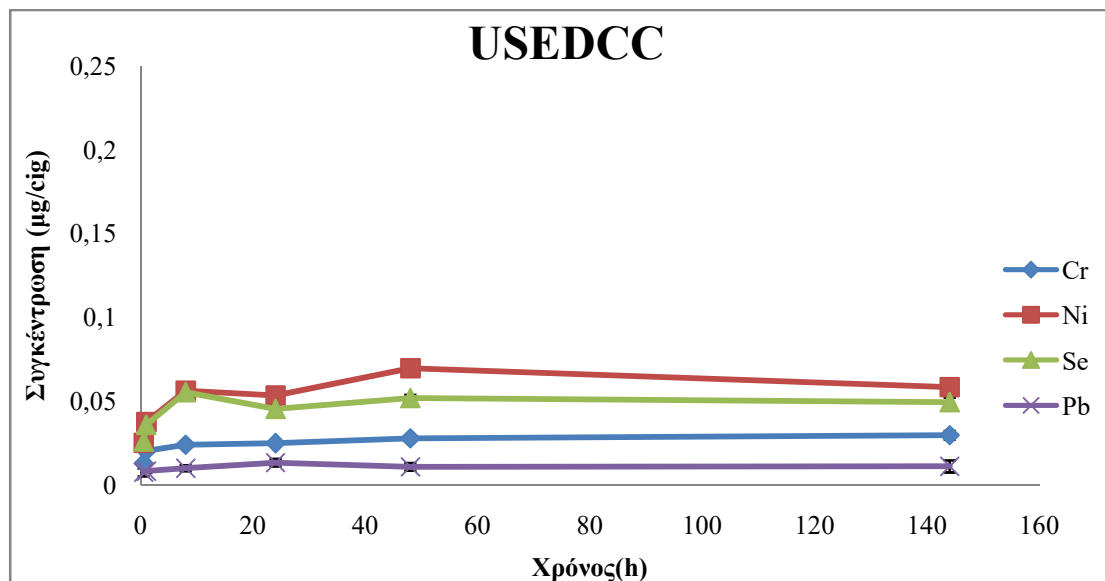
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks με αλουμίνιο, used TS\_AI.



Διάγραμμα 12: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Cd που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Total Length CC, TLCC.



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα Operated Length CC, OLCC.

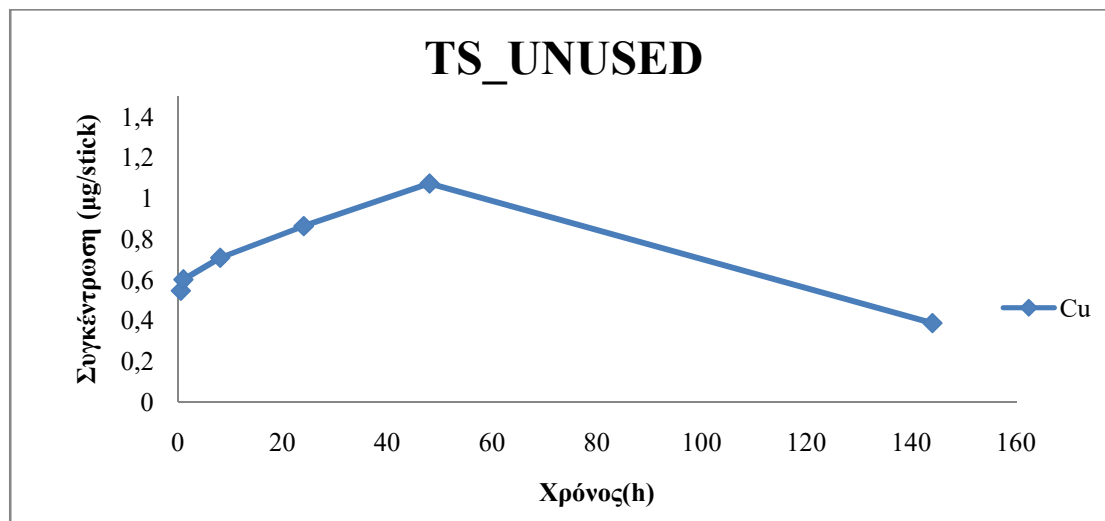


Διάγραμμα 14: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης των Cr, Ni, Se, Pb που εκπλύονται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα CC, usedCC.

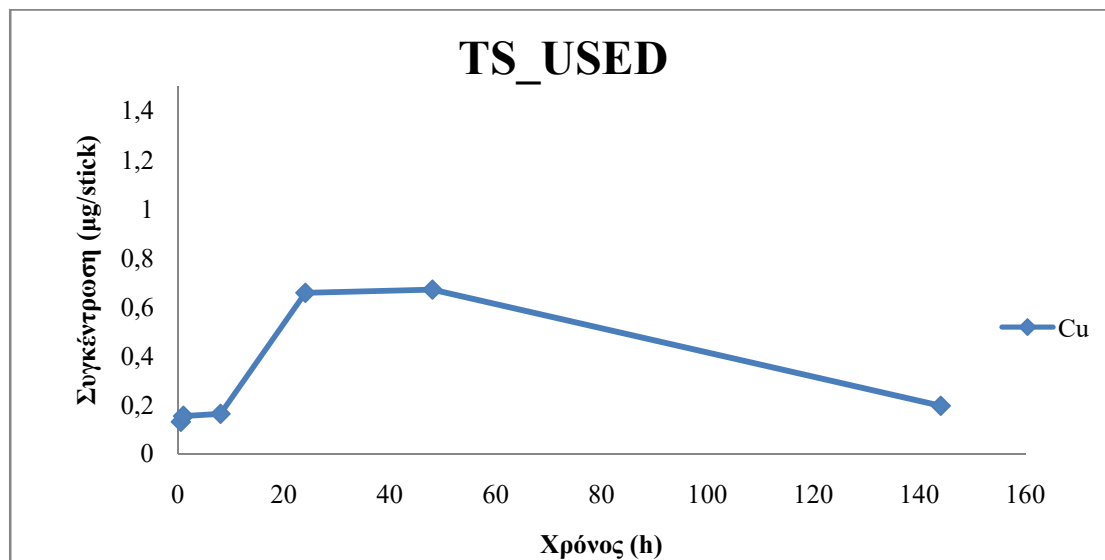
Στα διαγράμματα 8 έως 14 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των Cr, Ni, Se, Pb, Cd συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης. Στα unused tobacco sticks (TS, TS\_Al) και used TS\_Al η συγκέντρωση του Cr βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης για το χρονικό διάστημα 0,5 έως 1 h. Όσον αφορά το Ni από τα διαγράμματα αυτά παρατηρείται ότι για τα TS (χρησιμοποιημένα και μη) για το χρονικό διάστημα 30min έως 48h η συγκέντρωση του Ni βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης ενώ μετά από 48 h παρουσίασε αύξηση. Το Se στα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο (TS) παρατηρήθηκε ότι μετά από 2 μέρες έκπλυσης η συγκέντρωσή του μειώνεται. Αντίθετα στα προϊόντα καπνού TS\_Al, unused TLCC, OLCC και usedCC η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή μετά από 8-24h έκπλυσης. Τα Cd και Pb βρέθηκαν σε πολλά προϊόντα κάτω από το όριο ανίχνευσης ενώ ποσοτικοποιήθηκαν σε κάποια άλλα. Πιο συγκεκριμένα στα unused TS, TS\_Al η συγκέντρωση του Cd βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης στο χρονικό διάστημα 0,5 έως και 24 h και 0,5 έως 8 h αντίστοιχα. Στα used TS, TS\_Al η συγκέντρωση του Cd ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης μέχρι τη χρονική στιγμή 144 και 24 h αντίστοιχα. Στο TLCC η συγκέντρωσή του παρέμεινε σταθερή μετά από 8h έκπλυσης. Αντίθετα στα unused OLCC και used CC η συγκέντρωση του Cd βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης. Από τα διαγράμματα 8,9,13,14, (TS, TS\_USED, OLCC, usedCC αντίστοιχα) φαίνεται ότι η συγκέντρωση του Pb με την

πάροδο του χρόνου παραμένει σχεδόν σταθερή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι όλη η εκχυλίσιμη ποσότητα του Pb ελευθερώθηκε σε μικρό χρονικό διάστημα, προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις σε οργανισμούς που είναι ευαίσθητοι σε αυτό (30). Ωστόσο στα προϊόντα καπνού TS\_A1 (unused/used) και TLCC η βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση του Pb βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης.

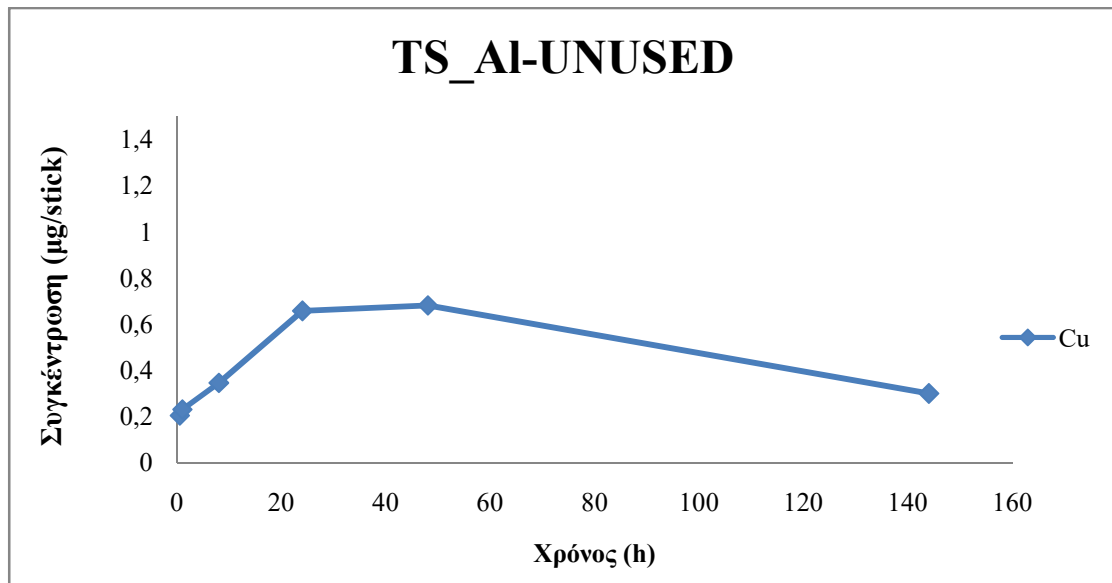
#### Χαλκός



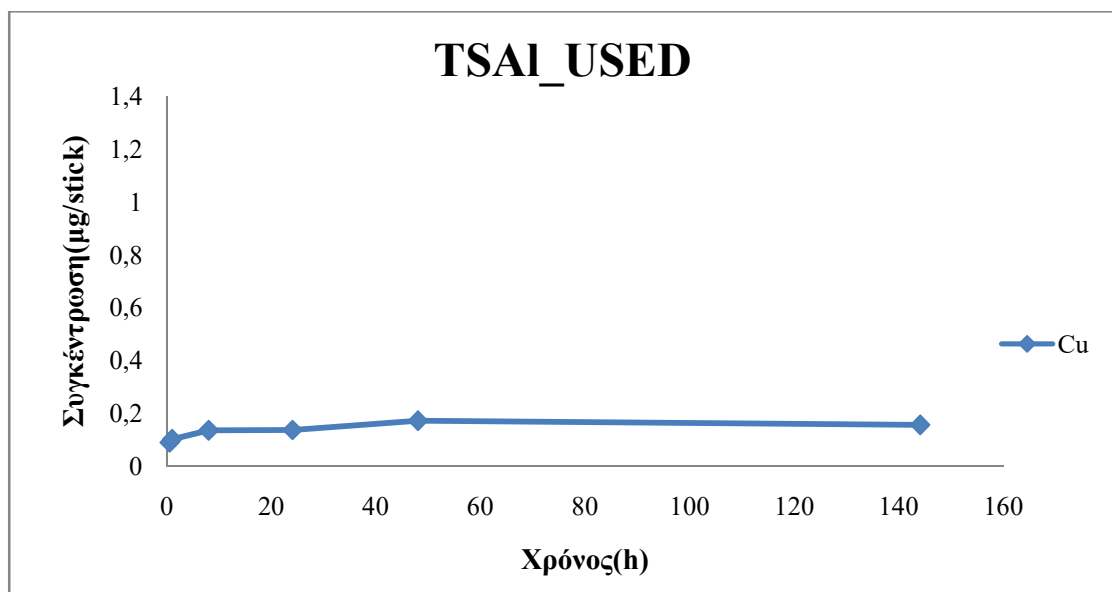
Διάγραμμα 15: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.



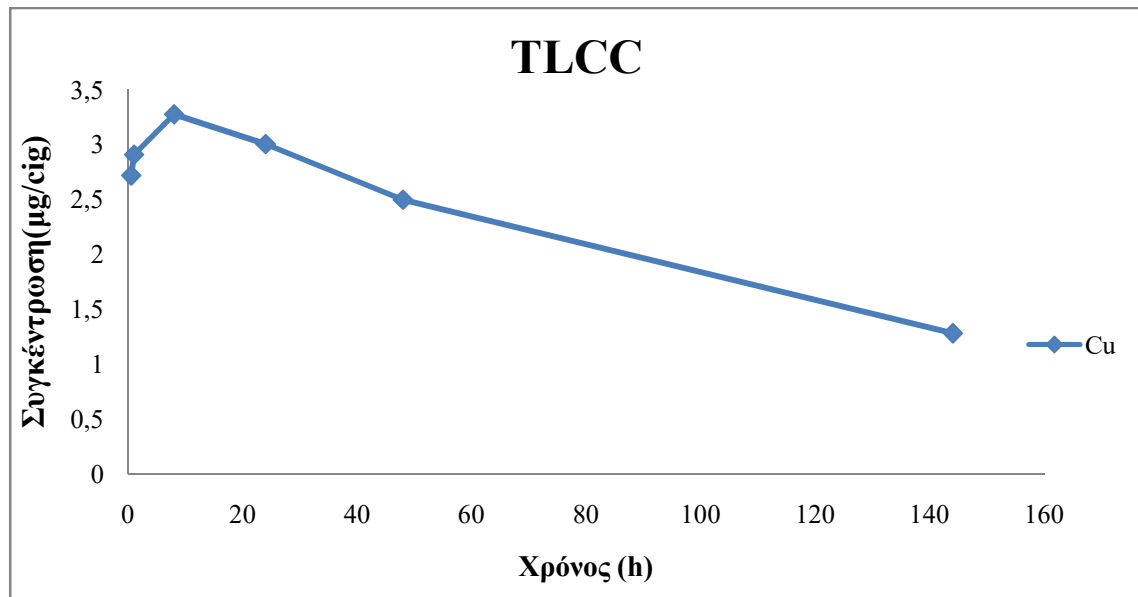
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks χωρίς αλουμίνιο, TS.



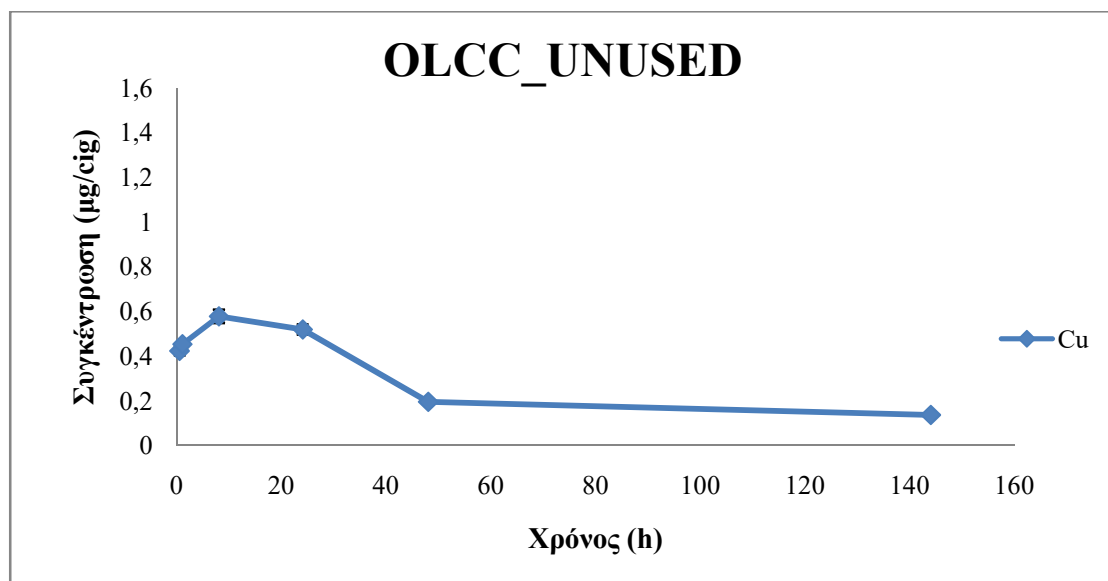
Διάγραμμα 17: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS\_AI.



Διάγραμμα 18: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα tobacco sticks με αλουμίνιο, TS\_AI.

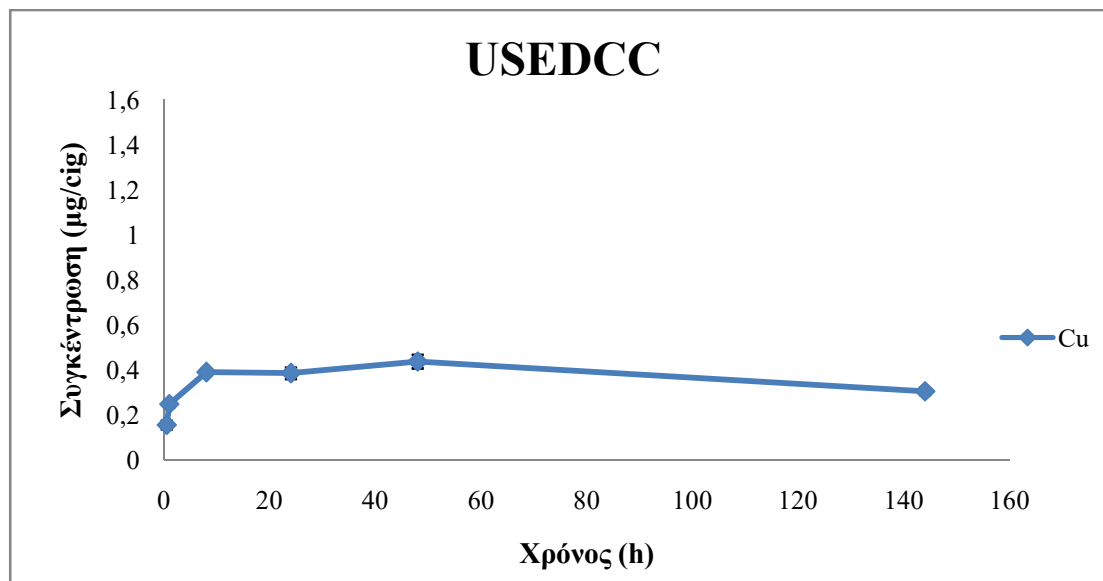


Διάγραμμα 19: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αξιοποιημένα συμβατικά τσιγάρα Total Length CC, TLCC.



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα αξιοποιημένα συμβατικά τσιγάρα Operated Length CC, OLCC.





Διάγραμμα 21: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του Cu που εκπλύεται με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό περιβάλλον από τα χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα CC, usedCC.

Στα διαγράμματα 15 έως 21 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cu συναρτήσει του χρόνου. Κοινό χαρακτηριστικό των περισσότερων προϊόντων καπνού χρησιμοποιημένων και μη είναι η μείωση της συγκέντρωσης του Cu με την πάροδο του χρόνου. Εξάιρεση αποτελεί το used TS\_Al όπου η συγκέντρωση παραμένει σταθερή μετά από 48h έκπλυσης. Πιο συγκεκριμένα για τα TS χρησιμοποιημένα και μη, τα unused TS\_Al και για τα usedCC η μείωση αυτή ξεκινά από την δεύτερη μέρα ενώ για τα TLCC και OLCC η μείωση είναι αισθητή μετά από 8 ώρες έκπλυσης.

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα έκπλυσης των μετάλλων από τα προϊόντα καπνού συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης η πλειονότητα των μετάλλων ανιχνεύτηκε και ποσοτικοποιήθηκε μετά από το χρονικό διάστημα των 30 min. Εξάιρεση αποτελούν το Cr, που ποσοτικοποιήθηκε μετά από 8h στα unused TS, TS\_Al και used TS\_Al και το Ni του οποίου η συγκέντρωση ποσοτικοποιήθηκε μετά από 48 h και στα δύο είδη των tobacco sticks. Συμπερασματικά τρεις διαφορετικοί τρόποι έκπλυσης παρατηρήθηκαν κατά τη διαδικασία της μελέτης της βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων από τα προϊόντα καπνού. Η πρώτη αφορά το Ba όπου η συγκέντρωσή του αυξάνονταν με την πάροδο του χρόνου, που σημαίνει ότι τα προϊόντα καπνού μπορούν να ρυπαίνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα το εκάστοτε υδατικό περιβάλλον. Η δεύτερη αφορά τα Al και Cu όπου η συγκέντρωσή τους

μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου, η μείωση αυτή πιθανόν να οφείλεται στην δημιουργία αδιάλυτων ενώσεων και συμπλοκών τα οποία απομακρύνθηκαν μέσω της διήθησης πριν από το στάδιο της ανάλυσης. Τέλος υπήρξαν μέταλλα (τα περισσότερα) που παρέμειναν σχεδόν σταθερά μετά το χρονικό διάστημα 8-48 h, πιθανόν λόγω επίτευξης της ισορροπίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε ένα κλειστό σύστημα και η σταθερότητα στις συγκεντρώσεις των μετάλλων που βρέθηκε με την πάροδο του χρόνου, μπορεί να οφείλεται στην ισορροπία μεταξύ των προϊόντων καπνού και της υδατικής φάσης. Αν η έκπλυση γινόταν στα επιφανειακά ύδατα λόγω ανανέωσης των υδάτων, τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να ήταν διαφορετικά και οι συγκεντρώσεις αυτών μεγαλύτερες (30).

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα της κινητικής έκπλυσης των μετάλλων από όλα τα προϊόντα καπνού χρησιμοποιημένα και μη συμπεραίνεται ότι η υψηλότερη συγκέντρωση σχεδόν όλων των μετάλλων προέρχεται από τα αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα (TLCC). Εξάιρεση αποτελεί το Al του οποίου η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη στο used tobacco stick TS\_Al, λόγω της επιπλέον στρώσης Al γύρω από τον καπνό του stick. Αντίθετα τα αποτελέσματα για τα χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού, τα used TS\_Al, used TS έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα usedCC. Οι συγκεντρώσεις των αχρησιμοποίητων OLCC και usedCC ήταν σχεδόν ίδιες. Όσον αφορά τα δύο είδη των tobacco sticks σχεδόν ίδιες συγκεντρώσεις σε όλα τα μέταλλα παρατηρήθηκαν με εξαίρεση το Al που ήταν μεγαλύτερη στα TS\_Al, διότι υπάρχει η επιπλέον στρώση Al γύρω από τον καπνό του stick. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση Al που βρέθηκε στα used TS\_Al οφείλεται στην επιπλέον στρώση Al γύρω από τον καπνό, που μπορεί να επηρεάστηκε από την διαδικασία της θέρμανσης, η οποία συνέβαλε θετικά στην έκπλυση του μετάλλου αυτού. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Al σε όλους τους χρόνους έκπλυσης στα used TS\_Al συγκριτικά με τα αντίστοιχα αχρησιμοποίητα ενισχύουν την υπόθεση αυτή.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μελέτης της κινητικής έκπλυσης των μετάλλων δείχνουν ότι τα χρησιμοποιημένα TS και TS\_Al είχαν ταχύτερους χρόνους ισορροπίας από τα αντίστοιχα μη χρησιμοποιημένα για τα περισσότερα μέταλλα, υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία θέρμανσης κατά τη χρήση των tobacco sticks μπορεί να επηρεάσει την κινητική έκπλυσης. Ταυτόχρονα, οι καμπύλες έκπλυσης από τα μη

χρησιμοποιημένα OLCC και τα used CC ήταν παρόμοιες, υποδηλώνοντας ότι το κάπνισμα δεν επηρέασε τη συμπεριφορά έκπλυσης των μετάλλων στο νερό. Τέλος φαίνεται ότι ταχύτεροι χρόνοι έκπλυσης επιτεύχθηκαν στα αχρησιμοποίητα TLCC συγκριτικά με τα αχρησιμοποίητα tobacco sticks, πιθανόν λόγω των διαφορετικών διαδικασιών στον τρόπο παραγωγής του καπνού των δύο διαφορετικών ειδών (10).

### 3.1.2. Έκπλυση μετάλλων από τα μέρη των τσιγάρων

Στο στάδιο αυτό των πειραμάτων επιλέχθηκε ως χρόνος έκπλυσης οι 24 h καθώς τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονταν κοντά στην ισορροπία σε αυτό το χρονικό διάστημα. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και ανάδευσης παρέμειναν ίδιες, 25°C και 180 rpm αντίστοιχα. Σημαντικό να αναφερθεί ότι για τη μελέτη της ολικής και βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων από τα μέρη των προϊόντων καπνού χρησιμοποιήθηκαν τσιγάρα από διαφορετικές συσκευασίες και για το λόγο αυτό προκύπτουν διαφορές στις τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ του ολόκληρου τσιγάρου και του αθροίσματος των μερών του.

	TS_UNUSED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
Al	4,88±0,04	6,15±0,02	0,00188±0,00004	3,48±0,09
Cr	0,0293±0,0001	<LOD	<LOD	0,046±0,002
Ni	<LOD	0,00940±0,00007	0,0054±0,0003	0,224±0,007
Cu	0,8632±0,0016	0,0267±0,0003	0,01441±0,00003	1,60±0,02
Zn	5,72±0,01	0,0463±0,0007	0,42±0,02	6,32±0,03
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,197±0,004	0,01450±0,00005	0,01543±0,00005	0,164±0,005
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	3,27±0,01	0,1713±0,0004	0,01239±0,00006	3,38±0,04
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	0,01938±0,00009	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 6: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το TS και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην αχρησιμοποίητη μορφή του.

	TS_USED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
<b>Al</b>	3,94±0,02	2,86±0,02	0,0236±0,0002	1,42±0,03
<b>Cr</b>	0,02093±0,00001	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ni</b>	<LOD	0,00899±0,00007	<LOD	0,114±0,002
<b>Cu</b>	0,657±0,004	0,019±0,002	0,00819±0,00007	0,202±0,008
<b>Zn</b>	1,527±0,005	0,041±0,002	0,0161±0,0001	1,92±0,01
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,178±0,003	0,00733±0,00006	0,0103±0,0001	0,11137±0,00007
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	2,23±0,02	0,154±0,004	0,0067±0,0001	2,74±0,09
<b>Hg</b>	0,0003±0,00	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	0,01200±0,00002	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 7: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το used TS και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην χρησιμοποιημένη μορφή του.

	TS_AL_UNUSED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
<b>Al</b>	7,39±0,01	32,8±0,1	0,0205±0,0001	4,60±0,03
<b>Cr</b>	0,02±0,00	<LOD	0,002±0,0001	0,06±0,00
<b>Ni</b>	0,0994±0,0005	0,0102±0,0001	0,006±0,0002	0,30±0,01
<b>Cu</b>	0,656±0,007	0,0216±0,0001	0,016±0,0002	1,81±0,05
<b>Zn</b>	3,02±0,01	0,0464±0,0004	0,224±0,003	6,41±0,17
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,0769±0,0005	0,0166±0,0001	0,0143±0,0001	0,140±0,004
<b>Cd</b>	0,003±0,000	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	1,48±0,01	0,06±0,01	0,0034±0,0001	3,34±0,06
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 8: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το TS\_Al και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην αχρησιμοποίητη μορφή του.

	TS_AL_USED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
<b>Al</b>	11,90±0,02	14,60±0,03	0,055±0,002	1,42±0,02
<b>Cr</b>	0,0186±0,0005	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ni</b>	0,0994±0,0005	0,0057±0,0002	<LOD	0,136±0,003
<b>Cu</b>	0,138±0,003	0,016±0,001	0,0076±0,0001	0,165±0,005
<b>Zn</b>	1,88±0,01	0,0286±0,0001	0,00795±0,00004	1,70±0,02
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,1178±0,0006	0,00881±0,00005	0,01295±0,00005	0,126±0,004
<b>Cd</b>	0,003±0,00	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	1,736±0,007	0,066±0,003	0,00160±0,00001	2,45±0,12
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 9: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το, used TS\_Al και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην χρησιμοποιημένη μορφή του.

	TLCC (μg/cig)	Χαρτί (μg/cig)	Φίλτρο (μg/cig)	Καπνός (μg/cig)
<b>Al</b>	6,02±0,09	4,07±0,04	0,061±0,001	3,96±0,13
<b>Cr</b>	0,639±0,006	0,0023±0,0005	0,00668±0,00005	0,092±0,001
<b>Ni</b>	0,474±0,002	0,008±0,001	0,0053±0,0001	0,45±0,02
<b>Cu</b>	3,00±0,09	0,055±0,005	0,032±0,001	3,28±0,05
<b>Zn</b>	9,21±0,17	0,03395±0,00004	0,090±0,006	10,04±0,13
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	1,26±0,05	0,01418±0,00006	0,01656±0,00002	0,294±0,009
<b>Cd</b>	0,068±0,001	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	7,96±0,26	0,0737±0,0009	0,01478±0,00005	9,84±0,12
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 10: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το συμβατικό τσιγάρο TLCC και τα διαφορετικά μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός).

	unused OLCC (μg/cig)	Χαρτί (μg/cig)	Φίλτρο (μg/cig)	Καπνός (μg/cig)
<b>Al</b>	1,26±0,02	3,37±0,11	0,036±0,001	1,50±0,02
<b>Cr</b>	0,0116±0,0005	0,00346±0,00003	0,00248±0,00006	0,009±0,001
<b>Ni</b>	0,042±0,005	0,00252±0,00004	<LOD	0,054±0,001
<b>Cu</b>	0,372±0,027	0,0246±0,0001	0,0070±0,0004	0,391±0,007
<b>Zn</b>	1,34±0,05	0,0224±0,0002	0,00765±0,0003	1,79±0,02
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,054±0,002	0,03758±0,00005	0,0040±0,0001	0,114±0,002
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	0,740±0,004	0,0242±0,0004	0,0039±0,0003	1,022±0,006
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	0,0043±0,0004	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 11: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το συμβατικό τσιγάρο OLCC και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην αχρησιμοποίητη μορφή του.

	usedCC (μg/cig)	Χαρτί (μg/cig)	Φίλτρο (μg/cig)	Καπνός (μg/cig)	Στάχτη (μg/cig)
<b>Al</b>	1,93±0,03	1,71±0,01	0,047±0,002	0,946±0,008	<LOD
<b>Cr</b>	0,025±0,001	0,003±0,00001	0,00259±0,00002	<LOD	<LOD
<b>Ni</b>	0,053±0,002	0,01±0,0001	<LOD	0,068±0,002	<LOD
<b>Cu</b>	0,39±0,03	0,139±0,001	0,0058±0,0003	0,394±0,005	0,0628±0,0002
<b>Zn</b>	1,16±0,09	0,046±0,002	0,021±0,001	1,154±0,007	0,0161±0,0001
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,045±0,001	0,005±0,00001	0,0035±0,00001	0,0391±0,0005	0,0539±0,0006
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	1,18±0,03	0,0499±0,0006	0,031±0,001	0,85±0,01	0,131±0,003
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	0,013±0,002	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 12: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων μετά από μία μέρα έκπλυσης. Οι τιμές αφορούν το used CC και τα μέρη του προϊόντος αυτού (χαρτί, φίλτρο, καπνός), στην χρησιμοποιημένη μορφή του.

Από του πίνακες 6 έως 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τη βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων που εκπλύονται από τα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού. Κάθε ένας πίνακας αντιστοιχεί και σε ένα διαφορετικό προϊόν καπνού είτε αυτό είναι χρησιμοποιημένο ή μη. Στους πίνακες αυτούς αναγράφεται η συγκέντρωση των μετάλλων που έχει ελευθερωθεί από το κάθε τσιγάρο σε χρονικό διάστημα μίας ημέρας (πρώτη στήλη) και στις επόμενες στήλες εμφανίζονται οι ποσότητες των μετάλλων που έχουν ελευθερωθεί από το κάθε μέρος του τσιγάρου (χαρτί, φίλτρο, καπνός και στάχτη, για τα συμβατικά) για το ίδιο χρονικό διάστημα. Από τα αποτελέσματα φαίνεται για όλα τα προϊόντα καπνού ότι η μεγαλύτερη

ποσότητα των μετάλλων που εκπλύεται σε διάστημα μιας μέρας είναι από τον καπνό. Εξαίρεση αποτελεί το Al του οποίου η μεγαλύτερη ποσότητα ελευθερώνεται από το χαρτί και μετά από τον καπνό. Τα μέρη του τσιγάρου φίλτρο και χαρτί, έχουν μικρή συνεισφορά στην έκπλυση των μετάλλων.

Όπως φαίνεται ο καπνός αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης καθώς από αυτόν ελευθερώνονται όλα τα μέταλλα εκτός από το As, Cd, Hg, Pd, τα οποία ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν. Το φυτό από το οποίο προέρχεται ο καπνός των τσιγάρων, όπως έχει αναφερθεί, έχει την ικανότητα να απορροφά από το έδαφος πληθώρα μετάλλων και να τα συσσωρεύει στα φύλλα του, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των τσιγάρων. Τα μέταλλα αυτά μπορούν να είτε να βρίσκονται στο έδαφος το οποίο καλλιεργείται το *N. tabacum*, δηλαδή να καλλιεργείται σε έδαφος που έχει υποστεί ρύπανση από αυτούς τους ρύπους, είτε κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας του φυτού να προστίθενται σε αυτό λιπάσματα και εντομοκτόνα που περιέχουν τους εν λόγω ρύπους. Η προσθήκη χημικών κατά το στάδιο της παραγωγής των προϊόντων καπνού μπορεί επίσης να συνεισφέρει στην αύξηση της ποσότητας των μετάλλων στα παραγόμενα προϊόντα (5, 31).

Όπως προκύπτει από τους πίνακες 6 έως 12 το φίλτρο και το χαρτί περιέχουν μικρή ποσότητα μετάλλων με εξαίρεση το αλουμίνιο στο χαρτί. Το φίλτρο ενός τσιγάρου αποτελείται από ίνες οξικής κυτταρίνης. Οι ίνες αυτές έχουν διάμετρο περίπου 20 mm και υπόκεινται σε επεξεργασία με οξείδιο του τιτανίου. Για την παραγωγή ενός φίλτρου χρησιμοποιούνται πάνω από 15000 ίνες, οι οποίες με χρήση συνδετικού μέσου, συσκευάζονται και κρατούνται μαζί. Τα περισσότερα φίλτρα περιβάλλονται από δύο στρώματα χαρτιού, τα οποία περιέχουν χημικές ουσίες, όπως κόλλες για να συγκρατούν το χαρτί μαζί, και άλατα αλκαλικών μετάλλων από οργανικά οξέα προκειμένου να διατηρηθεί η καύση κατά τη χρήση του προϊόντος. Είναι πιθανόν επίσης τα φίλτρα να απορροφούν ρύπους από τον καπνό με τον οποίο έρχονται σε επαφή, ωστόσο η υπόθεση αυτή δεν έχει ερευνηθεί ακόμα (32).

Για τη μελέτη της στάχτης που προέρχεται από την καύση των CC, συλλέχθηκε η στάχτη από 3 συμβατικά τσιγάρα σε όγκο νερού 25mL. Από τον πίνακα 12

συμπεραίνεται ότι η στάχτη για το χρονικό διάστημα μίας ημέρας ελευθερώνει μικρή ποσότητα μετάλλων. Τα μέταλλα που εκπλύονται είναι τα Cu, Zn, Se, Ba. Αντίθετα τα μέταλλα Al, Cr, Ni, As, Cd, Hg και Pb βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης για το χρονικό διάστημα που εξετάστηκε. Παρατηρείται λοιπόν ότι και η στάχτη αποτελεί πηγή ρύπανσης μετάλλων (5).

### **3.2. Ολική συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού**

Στον πίνακα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που περιέχονται στα προϊόντα καπνού. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των μετάλλων που προέρχονται από τα αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού (TS, TS\_Al, TLCC) είναι μεγαλύτερη σε όλα τα μέταλλα συγκριτικά με τα αντίστοιχα χρησιμοποιημένα. Η διαφορά αυτή είναι μικρότερη στα tobacco sticks (TS, TS\_Al) από ότι στα συμβατικά τσιγάρα (TLCC και usedCC).

Στα tobacco sticks λόγω απουσίας καύσης, ο καπνός παραμένει σχεδόν αναλλοίωτος πριν και μετά τη χρήση. Η μικρή μείωση στην συγκέντρωση των μετάλλων οφείλεται στην μεταφορά αυτών στην αέρια φάση. Έρευνες σχετικά με την συγκέντρωση των μετάλλων στο αεροζόλ που δημιουργείται από τη χρήση των tobacco sticks αναφέρουν μικρή ποσότητα της τάξης των ng/stick των Hg, Pb, Se, As, Ni, Cd, Cr να μεταφέρονται στο αεροζόλ που δημιουργείται (6). Συγκρίνοντας τα δύο διαφορετικά tobacco sticks (TS, TS\_Al) παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των μετάλλων είναι σχετικά ίδια και στα δύο είδη, με εξαίρεση το Al όπου η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη στο TS\_Al, διότι περιέχει την επιπλέον επικάλυψη από στρώμα Al γύρω από τον καπνό.

Στα συμβατικά τσιγάρα, η θερμοκρασία που επικρατεί στην περιοχή καύσης του τσιγάρου, δηλαδή στην άκρη αυτού, μπορεί να φτάσει πάνω από τους 900°C. Η θερμοκρασία αυτή είναι ικανή να εξατμίσει πολλά μεταλλικά ιόντα ή να τα αναγκάσει να αντιδράσουν με άλλες ενώσεις ώστε να σχηματιστούν άλλες πτητικές ενώσεις και σύμπλοκα. Αυτό έχει ως συνέπεια πολλά μέταλλα να μεταφέρονται στην αέρια φάση, και στην στάχτη που δημιουργείται (24). Μελέτη για την σύνθεση του καπνού που δημιουργείται κατά την καύση των συμβατικών τσιγάρων αποδεικνύει την ύπαρξη μετάλλων στο σχηματιζόμενο αεροζόλ (6) αλλά και στην στάχτη που



δημιουργείται (33). Για τους λόγους αυτούς η διαφορά στις συγκεντρώσεις των μετάλλων μεταξύ TLCC με τα used CC είναι μεγάλη. Επίσης λόγω καύσης του καπνού, η ποσότητά του μειώνεται με αποτέλεσμα στα χρησιμοποιημένα τσιγάρα (usedCC) η συγκέντρωση των μετάλλων να είναι πολύ μικρότερη από ότι στα αχρησιμοποίητα στο ολικό τους μήκος (TLCC). Η διαφορά αυτή είναι μικρότερη στα αχρησιμοποίητα συμβατικά OLCC συγκριτικά με τα used CC.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του πίνακα 13 για τα αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού φαίνεται ότι τα tobacco sticks και στις δύο μορφές τους έχουν μικρότερη συγκέντρωση μετάλλων συγκριτικά με το TLCC, εξαίρεση αποτελούν τα Cr, Pb που παρατηρήθηκαν ίδιες συγκεντρώσεις και το Al, που η υψηλότερη συγκέντρωση είναι στα TS\_Al. Κοινό στοιχείο όλων των προϊόντων καπνού χρησιμοποιημένα ή μη είναι πρώτον η συγκέντρωση του As η οποία βρέθηκε σε όλα κάτω από το όριο ανίχνευσης, δεύτερον οι συγκεντρώσεις των Al, Zn και Ba που ήταν οι υψηλότερες και τρίτον οι συγκεντρώσεις των Hg, Pb, Cd που ήταν οι χαμηλότερες.

Για τα χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού από τα στοιχεία του πίνακα 13 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των tobacco sticks είναι μεγαλύτερη στα Al, Zn, Se, Cd, Ba, Cu, Ni συγκριτικά με τα used CC. Αυτό συμβαίνει διότι μέρος των μετάλλων από τα συμβατικά τσιγάρα μεταφέρεται στον καπνό που σχηματίζεται από την καύση και στη στάχτη. Από την μελέτη του Iskander, ο οποίος μελέτησε τη συγκέντρωση των μετάλλων στην στάχτη των συμβατικών τσιγάρων, βρέθηκε ότι μεγάλο μέρος των Al, Zn, Ba, Se, Cu, μετά την καύση των συμβατικών τσιγάρων μεταφέρονται στη στάχτη (33). Άλλη έρευνα αναφέρει ότι με την καύση τσιγάρου το Ni που υπάρχει στον καπνό μεταφέρεται στην στάχτη που δημιουργείται. Αντίθετα το μεγαλύτερο μέρος του Cd που βρίσκεται στον καπνό, είναι με τη μορφή οργανικών μορίων, έτσι η εξάτμισή του είναι πιο εύκολη σε χαμηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με την ανόργανη μορφή του, επομένως με την καύση του συμβατικού τσιγάρου το μεγαλύτερο μέρος του Cd περνά στο σχηματιζόμενο αεροζόλ (18).

	TS-UNUSED (μg/stick)	TS-USED (μg/stick)	TS_AI-UNUSED (μg/stick)	TS_AI-USED (μg/stick)	TLCC (μg/cig)	UNUSED_OLCC (μg/cig)	USEDCC (μg/cig)
<b>Al</b>	210±20	180±10	4012,55±18,55	3883,52±63,11	132,17±0,38	76,28±0,98	74,80±2,11
<b>Cr</b>	3,5±0,2	2,5±0,5	3,48±0,1	3,34±0,11	3,89±0,16	1,25±0,04	1,46±0,25
<b>Ni</b>	1,27±0,06	1,11±0,07	1,44±0,03	1,82±0,07	2,31±0,15	0,39±0,03	0,39±0,03
<b>Cu</b>	3,8±0,2	2,6±0,2	4,29±0,16	3,84±0,09	6,94±0,35	2,09±0,05	1,79±0,06
<b>Zn</b>	13,3±0,4	11,0±0,7	10,15±0,4	11,29±0,85	32,93±1,57	3,89±0,24	2,94±0,24
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	2,1±0,4	1,36±0,06	1,36±0,03	2,19±0,13	2,66±0,24	0,26±0,03	0,47±0,08
<b>Cd</b>	0,24±0,02	0,12±0,03	0,16±0,01	0,21±0,05	0,51±0,06	0,03±0,01	0,06±0,001
<b>Ba</b>	22,8±0,2	18±1	19,54±0,18	18,88±0,57	71,85±0,37	7,98±0,23	9,11±1,24
<b>Hg</b>	0,51±0,02	0,33±0,06	0,63±0,16	0,23±0,05	0,86±0,20	0,030±0,002	0,22±0,01
<b>Pb</b>	0,67±0,06	0,47±0,09	0,53±0,09	0,81±0,13	0,66±0,14	0,39±0,04	0,46±0,07

Πίνακας 13: Ολική συγκέντρωση μετάλλων στα προϊόντα καπνού χρησιμοποιημένα και μη.

Στην συνέχεια υπολογίστηκε το ποσοστό έκπλυσης μετάλλων μετά από μία ημέρα έκπλυσης. Το ποσοστό αυτό υπολογίστηκε από τον λόγο της βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου προς την ολική του συγκέντρωση για κάθε ένα προϊόν καπνού, τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 14. Όπως φαίνεται το ποσοστό των μετάλλων που ελευθερώθηκε μετά από μία ημέρα έκπλυσης κυμαίνεται μεταξύ 0,2 - 43%, με τα μέταλλα Al, Cr και Pb, να έχουν τα χαμηλότερα ποσοστά. Συγκρίνοντας για κάθε ένα προϊόν τα ποσοστά στην χρησιμοποιημένη και μη μορφή τους, παρατηρούμε ότι είναι σχεδόν ίδια, οι διαφορές που προκύπτουν οφείλονται είτε λόγω χρήσης προϊόντων από διαφορετικές συσκευασίες είτε στις πολύ μικρές βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι αν και η κινητική έκπλυσης των μετάλλων επηρεάζεται από το αν τα προϊόντα καπνού βρίσκονται στην χρησιμοποιημένη ή αχρησιμοποίητη μορφή τους, η εκχυλιζόμενη ποσότητά τους όταν βρίσκονται κοντά στην ισορροπία παραμένει σχεδόν ίδια.

	TS (%)		TS_Al (%)		CC(%)	
	UNUSED	USED	UNUSED	USED	UNUSED OL	USED
<b>Al</b>	2	2	0,2	0,3	2	3
<b>Cr</b>	0,8	0,9	0,5	0,6	2	2
<b>Ni</b>	-	-	7	6	18	14
<b>Cu</b>	23	25	15	4	25	22
<b>Zn</b>	43	14	30	17	36	39
<b>As</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Se</b>	9	13	6	5	21	10
<b>Cd</b>	-	-	2	1,8	-	-
<b>Ba</b>	14	12	8	9	14	13
<b>Hg</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Pb</b>	3	3	-	-	4	3

Πίνακας 14: Ποσοστό των μετάλλων που ελευθερώθηκε μετά από μία ημέρα έκπλυσης.

### 3.2.1. Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα μέρη των προϊόντων καπνού

Στους πίνακες 15 έως 21 παρουσιάζεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων που υπάρχουν στα διάφορα μέρη των προϊόντων καπνού χρησιμοποιημένα και μη καθώς και οι αντίστοιχες τιμές για τη στάχτη από τα συμβατικά τσιγάρα. Όπως και στη βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση έτσι και σε αυτή την ενότητα, υπάρχουν μικρές διαφορές μεταξύ της ολικής συγκέντρωσης του κάθε προϊόντος συγκριτικά με το άθροισμα των μερών του διότι τα προϊόντα καπνού που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων προέρχονται από διαφορετικές συσκευασίες.

	TS_UNUSED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
Al	210±20	137,09±0,24	10,79±0,17	78,57±1,55
Cr	3,5±0,2	0,043±0,001	0,23±0,01	0,34±0,02
Ni	1,27±0,06	0,040±0,001	0,065±0,004	0,59±0,01
Cu	3,8±0,2	0,261±0,003	0,088±0,003	3,19±0,15
Zn	13,3±0,4	0,305±0,002	0,781±0,01	13,59±0,07
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	2,1±0,4	0,63±0,02	0,060±0,001	1,22±0,02
Cd	0,24±0,02	<LOD	0,0415±0,0001	0,32±0,01
Ba	22,8±0,2	0,34±0,01	0,425±0,008	26,37±0,48
Hg	0,51±0,02	<LOD	0,0219±0,0001	0,0324±0,0001
Pb	0,67±0,06	0,02±0,00	<LOD	0,0847±0,0001

Πίνακας 15: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused TS σε μg/stick. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused TS.

	TS_USED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
Al	180±10	101,19±0,53	10,26±0,08	76,59±0,15
Cr	2,5±0,5	0,041±0,000	0,15±0,01	0,270±0,009
Ni	1,11±0,07	0,029±0,000	0,050±0,002	0,55±0,01
Cu	2,6±0,2	0,245±0,004	0,0191±0,0007	2,89±0,05
Zn	11,0±0,7	0,297±0,002	0,38±0,01	12,12±0,10
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	1,36±0,06	0,58±0,01	0,0196±0,0001	1,19±0,02
Cd	0,12±0,03	<LOD	0,0334±0,0002	0,328±0,004
Ba	18±1	0,58±0,01	0,320±0,005	24,74±0,42
Hg	0,33±0,06	<LOD	0,0160±0,0001	0,0269±0,0001
Pb	0,47±0,09	0,021±0,001	<LOD	0,064±0,002

Πίνακας 16: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του used TS σε μg/stick. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα used TS.

	TS_AI-UNUSED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
<b>Al</b>	4012,55±18,55	3032,5±2,3	18,5±0,3	74,2±0,7
<b>Cr</b>	3,48±0,1	0,07±0,00	0,223±0,05	0,32±0,01
<b>Ni</b>	1,44±0,03	0,142±0,003	0,0329±0,0001	0,92±0,02
<b>Cu</b>	4,29±0,16	0,685±0,003	0,02421±0,00004	3,35±0,12
<b>Zn</b>	10,15±0,4	0,625±0,003	0,676±0,001	11,65±0,19
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	1,36±0,03	0,214±0,004	0,265±0,004	1,03±0,02
<b>Cd</b>	0,16±0,01	<LOD	0,097±0,001	0,26±0,04
<b>Ba</b>	19,54±0,18	0,46±0,01	0,47±0,03	19,33±0,12
<b>Hg</b>	0,63±0,16	<LOD	0,034±0,005	0,0263±0,0002
<b>Pb</b>	0,53±0,09	0,0575±0,0009	<LOD	0,0236±0,0002

Πίνακας 17: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused TS\_AI σε μg/stick. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused TS\_AI.

	TS_AI_USED (μg/stick)	Χαρτί (μg/stick)	Φίλτρο (μg/stick)	Καπνός (μg/stick)
<b>Al</b>	3883,52±63,11	3290±7	14,8±0,1	66,5±0,9
<b>Cr</b>	3,34±0,11	0,066±0,001	0,183±0,008	0,221±0,008
<b>Ni</b>	1,82±0,07	0,139±0,002	0,020±0,001	0,76±0,01
<b>Cu</b>	3,84±0,09	0,63±0,01	0,0095±0,0003	2,71±0,08
<b>Zn</b>	11,29±0,85	0,61±0,01	0,733±0,013	8,95±0,05
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	2,19±0,13	0,169±0,005	0,079±0,002	0,79±0,03
<b>Cd</b>	0,21±0,05	<LOD	0,052±0,007	0,26±0,02
<b>Ba</b>	18,88±0,57	0,385±0,002	0,32±0,02	15,82±0,09
<b>Hg</b>	0,23±0,05	<LOD	<LOD	0,0246±0,0001
<b>Pb</b>	0,81±0,13	0,053±0,003	<LOD	0,02102±0,00004

Πίνακας 18: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του used TS\_AI σε μg/stick. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα used TS\_AI.

	TLCC (μg/cig)	Χαρτί (μg/cig)	Φίλτρο (μg/cig)	Καπνός (μg/cig)
<b>Al</b>	132,17±0,38	25,10±0,32	0,71±0,02	172,96±1,10
<b>Cr</b>	3,89±0,16	0,201±0,004	0,037±0,003	0,70±0,02
<b>Ni</b>	2,31±0,15	0,136±0,001	0,0287±0,0001	1,79±0,03
<b>Cu</b>	6,94±0,35	0,87±0,02	0,0275±0,0001	10,6±0,2
<b>Zn</b>	32,93±1,57	0,482±0,009	0,436±0,009	32,80±0,08
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	2,66±0,24	0,217±0,005	0,0484±0,0001	3,47±0,05
<b>Cd</b>	0,51±0,06	0,071±0,002	0,0567±0,0003	1,01±0,05
<b>Ba</b>	71,85±0,37	0,888±0,003	0,222±0,008	105±1
<b>Hg</b>	0,86±0,20	<LOD	0,0081±0,0001	0,051±0,001
<b>Pb</b>	0,66±0,14	<LOD	<LOD	0,3246±0,0004

Πίνακας 19: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused TLCC σε μg/cig. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused TLCC.

	OLCC (μg/cig)	Χαρτί (μg/cig)	Φίλτρο (μg/cig)	Καπνός (μg/cig)
<b>Al</b>	76,28±0,98	18±1	0,71±0,02	19,3±0,6
<b>Cr</b>	1,25±0,04	0,140±0,008	0,037±0,003	0,078±0,003
<b>Ni</b>	0,39±0,03	0,095±0,006	0,0287±0,0001	0,200±0,007
<b>Cu</b>	2,09±0,05	0,61±0,04	0,0275±0,0001	1,18±0,04
<b>Zn</b>	3,89±0,24	0,34±0,03	0,436±0,009	3,7±0,1
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,26±0,03	0,15±0,01	0,0484±0,0001	0,39±0,01
<b>Cd</b>	0,03±0,01	0,050±0,004	0,0567±0,0003	0,113±0,004
<b>Ba</b>	7,98±0,23	0,62±0,04	0,222±0,008	11,7±0,4
<b>Hg</b>	0,030±0,002	<LOD	0,0081±0,0001	0,0057±0,0001
<b>Pb</b>	0,39±0,04	<LOD	<LOD	0,036±0,001

Πίνακας 20: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του unused OLCC σε μg/cig. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα unused OLCC.

	USEDCC (μg/cig)	Χαρτί (μg/cig)	Φίλτρο (μg/cig)	Καπνός (μg/cig)	Στάχτη (μg/cig)
<b>Al</b>	74,80±2,11	13,63±0,06	0,38±0,02	16,53±0,27	210±30
<b>Cr</b>	1,46±0,25	0,057±0,005	0,0291±0,0008	0,014±0,001	0,35±0,03
<b>Ni</b>	0,39±0,03	0,0757±0,0007	0,0263±0,0007	0,113±0,004	1,30±0,03
<b>Cu</b>	1,79±0,06	0,197±0,005	0,0099±0,0002	0,81±0,02	3,7±0,2
<b>Zn</b>	2,94±0,24	0,214±0,005	0,37±0,01	3,062±0,007	15,8±0,4
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,47±0,08	0,1182±0,0006	0,01253±0,00007	0,202±0,004	0,46±0,07
<b>Cd</b>	0,057±0,001	0,0373±0,0005	0,0480±0,0007	0,086±0,002	0,06±0,01
<b>Ba</b>	9,11±1,24	0,473±0,008	0,209±0,006	6,38±0,06	53±7
<b>Hg</b>	0,22±0,01	<LOD	0,00771±0,00007	0,0091±0,0001	0,05±0,01
<b>Pb</b>	0,46±0,07	<LOD	<LOD	0,0056±0,0001	0,299±0,003

Πίνακας 21: Ολική συγκέντρωση μετάλλων από τα διαφορετικά μέρη του used CC σε μg/cig. Στην πρώτη στήλη αναγράφεται η ολική συγκέντρωση των μετάλλων από ένα used CC.

Όπως φαίνεται στους πίνακες 15 έως 21 σχεδόν όλα τα μέταλλα υπάρχουν σε όλα τα μέρη των προϊόντων καπνού, με εξαίρεση το As και σε κάποιες περιπτώσεις τον Hg, το Cd και το Pb που βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Ο Hg και ο Pb βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης στο χαρτί και το φίλτρο όλων των προϊόντων καπνού αντίστοιχα. Επίσης ο Pb βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης και στο χαρτί των συμβατικών τσιγάρων. Το Cd βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης στο χαρτί των TS, TS\_Al, ενώ ανιχνεύτηκε και ποσοτικοποιήθηκε στα μέρη των συμβατικών τσιγάρων χρησιμοποιημένα και μη. Κοινό στοιχείο όλων των προϊόντων καπνού (χρησιμοποιημένα και μη) είναι ότι η υψηλότερη συγκέντρωση των μετάλλων προέρχεται από τον καπνό. Εξαίρεση αποτελεί το Al όπου το μεγαλύτερο μέρος του υπάρχει στο χαρτί.

Πιο συγκεκριμένα για τα tobacco sticks (χρησιμοποιημένα κα μη) και στις δύο μορφές τους παρατηρούμε από τους πίνακες 15 έως και 18 ότι έχουν σχεδόν ίδιες συγκεντρώσεις στα μέταλλα σε όλα τα αντίστοιχα μέρη τους (χαρτί, φίλτρο, καπνός) εξαίρεση αποτελεί το Al στα TS\_Al λόγω του επιπλέον στρώματος γύρω από τον καπνό του συγκεκριμένου stick. Ακόμη για τα Cr και Hg παρατηρείται ότι το φίλτρο και ο καπνός είχαν περίπου την ίδια συνεισφορά.

Στα συμβατικά τσιγάρα, χρησιμοποιημένα και μη, στους πίνακες 19 έως 21 παρατηρούμε ότι στο χαρτί κάτω από το όριο ανίχνευσης βρέθηκαν τα Hg και Pb ενώ το τελευταίο μέταλλο δεν ανιχνεύτηκε και στο φίλτρο. Συγκρίνοντας του πίνακες 20 και 21 (unused OLCC και usedCC αντίστοιχα) δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή μεταξύ των τιμών, ενώ και εδώ ο καπνός είναι η κύρια πηγή μετάλλων. Όσον αφορά τα αχρησιμοποίητα TLCC και usedCC (πίνακας 19 και 21 αντίστοιχα) ισχύει ότι ο καπνός των TLCC περιέχει υψηλότερη συγκέντρωση μετάλλων συγκριτικά με τα used CC διότι η ποσότητά του σε ένα αχρησιμοποίητο τσιγάρο είναι μεγαλύτερη από ότι σε ένα χρησιμοποιημένο και όπως έχει αναφερθεί η μεγαλύτερη ποσότητα των μετάλλων προέρχεται από τον καπνό. Ακόμη με την καύση των συμβατικών τσιγάρων μέρος της ολικής ποσότητας των μετάλλων που βρίσκονται στον καπνό περνά είτε στην αέρια φάση είτε στην στάχτη που δημιουργείται (6, 33).

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 21 φαίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων που υπάρχει στην στάχτη που δημιουργείται από την καύση των συμβατικών τσιγάρων. Όλα τα μέταλλα βρέθηκαν στην στάχτη εκτός από το As που βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε μεγάλη συγκέντρωση των Al, Cu, Cr, Zn, Se, Ba, Ni, Pb να βρίσκεται στη στάχτη, ενώ η ποσότητα των Cd, Hg ήταν μικρότερη, διότι το μεγαλύτερο ποσοστό των δυο τελευταίων βρίσκεται στον καπνό που δημιουργείται από την καύση (18). Αντίθετα τα Al, Zn έχουν μικρότερο ποσοστό μεταφοράς στην αέρια φάση δηλαδή από το τσιγάρο στον καπνό που δημιουργείται και για αυτό έχουν υψηλότερη συγκέντρωση στη στάχτη (5, 18). Επίσης το Ba ανήκει στην κατηγορία των μη πτητικών μετάλλων και επομένως με την καύση του τσιγάρου η μεγαλύτερη συγκέντρωσή του βρίσκεται στην στάχτη και όχι στον καπνό (30). Το Ni και ο Pb συνήθως βρίσκονται στον καπνό με την ανόργανη και μη πτητική τους μορφή και για αυτό μεγάλο μέρος αυτών βρίσκεται στην στάχτη (18). Όσον αφορά το Cr, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 21, μεγάλο ποσοστό του βρίσκεται στην στάχτη και ένα μικρό ποσοστό του περνά στον καπνό (33). Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η στάχτη των τσιγάρων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά τη μεταφορά τοξικών μετάλλων προς την ανθρώπινη υγεία και τη ρύπανση του περιβάλλοντος.



### 3.3. Επίδραση διάφορων παραμέτρων στην έκπλυση των μετάλλων

Για την αξιολόγηση της επίδρασης της υδατικής φάσης, στην έκπλυση των μετάλλων από τα προϊόντα καπνού μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι - ιδιότητες χαρακτηριστικές για την υδατική φάση και οι τιμές που ορίστηκαν αντιπροσώπευαν κάποιες περιβαλλοντικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί είναι :

- η επίδραση του pH και οι τιμές που μελετήθηκαν είναι οι 4, 6 και 8
- το χλωριούχο νάτριο (NaCl) σε τιμές 0 και 3,5%, όπου αντιπροσωπεύει την τιμή του θαλασσινού νερού
- και τέλος το χουμικό οξύ σε τιμές 0 και 2,5 mg/L, όπου αντιπροσωπεύει την φυσική οργανική ύλη

Τα πειράματα έκπλυσης έγιναν για διάστημα 24 h. Οι υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες θερμοκρασία και ταχύτητα παρέμειναν ίδιες, 25°C, 180 rpm αντίστοιχα. Μετά το πέρας της έκπλυσης γινόταν διήθηση από φίλτρο πορώδους 0,45 μm. Για την ανάλυση των μετάλλων στα πειράματα που έγιναν για το pH και το χουμικό οξύ δεν έγινε προσθήκη HNO<sub>3</sub>. Η τιμή 6 του pH αντιπροσωπεύει το υπερκάθαρο νερό. Οι τιμές 4 και 8 του pH δημιουργήθηκαν προσθέτοντας μικρή ποσότητα HNO<sub>3</sub> ή NaOH αντίστοιχα.

- pH

UNUSED				
pH=4	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	TLCC (μg/cig)	OLCC (μg/cig)
Al	6,27±0,07	15,18±0,25	4,03±0,08	1,32±0,04
Cr	0,070±0,001	0,084±0,001	0,092±0,004	0,0137±0,0004
Ni	0,148±0,002	0,154±0,003	0,38±0,01	0,04±0,01
Cu	1,07±0,01	1,102±0,004	2,84±0,02	0,393±0,003
Zn	4,49±0,08	3,83±0,04	9,05±0,25	1,22±0,03
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,163±0,003	0,101±0,004	0,47±0,01	0,078±0,002
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	2,75±0,04	2,34±0,03	5,71±0,07	0,58±0,01
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	0,010±0,001	0,010±0,001	0,022±0,001	0,0053±0,0004

Πίνακας 22: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή pH=4.

UNUSED				
pH=6	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	TLCC (μg/cig)	OLCC (μg/cig)
Al	4,88±0,04	7,39±0,01	6,01±0,09	1,68±0,03
Cr	0,0293±0,0001	0,02±0,00	0,639±0,006	0,025±0,001
Ni	<LOD	0,0994±0,0005	0,474±0,002	0,069±0,002
Cu	0,863±0,002	0,656±0,007	3,00±0,09	0,52±0,02
Zn	5,72±0,01	3,022±0,009	9,21±0,17	1,4±0,2
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,197±0,004	0,0769±0,0005	1,26±0,05	0,054±0,006
Cd	<LOD	0,003±0,001	0,0681±0,00010	<LOD
Ba	3,27±0,01	1,48±0,01	8,0±0,3	1,10±0,03
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	0,010±0,001
Pb	0,0194±0,0001	<LOD	<LOD	0,017±0,002

Πίνακας 23: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύνονται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή pH=6 (υπερκάθαρο νερό).

UNUSED				
pH=8	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	TLCC (μg/cig)	OLCC (μg/cig)
Al	8,89±0,40	13,99±0,28	3,58±0,09	1,17±0,1
Cr	0,019±0,001	0,059±0,002	0,07±0,01	0,0105±0,0005
Ni	0,188±0,004	0,17±0,01	0,33±0,01	0,004±0,001
Cu	1,15±0,01	1,19±0,03	2,79±0,17	0,36±0,01
Zn	4,94±0,07	5,30±0,13	10,31±0,15	1,30±0,06
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,40±0,01	0,056±0,002	0,41±0,01	0,062±0,002
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	2,30±0,09	2,75±0,04	5,48±0,04	0,99±0,01
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	0,0089±0,0005	0,02004±0,00004	0,0048±0,0001

Πίνακας 24: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύνονται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή pH=8.

USED			
pH=4	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	USEDCC (μg/cig)
Al	7,3±0,3	21,89±0,24	1,62±0,02
Cr	0,011±0,0005	0,0136±0,0005	0,0053±0,0006
Ni	0,129±0,003	0,134±0,003	0,0137±0,0003
Cu	0,182±0,002	0,147±0,003	0,21±0,01
Zn	2,58±0,05	1,91±0,08	0,71±0,01
As	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,65±0,01	0,543±0,007	0,044±0,0009
Cd	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	3,96±0,02	2,42±0,01	0,559±0,004
Hg	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 25: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύνονται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή pH=4.

USED			
pH=6	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	USEDCC (μg/cig)
Al	3,94±0,02	11,90±0,02	1,94±0,03
Cr	0,02093±0,00001	0,02±0,01	0,0248±0,0010
Ni	<LOD	0,0994±0,0005	0,0533±0,0015
Cu	0,657±0,004	0,138±0,003	0,39±0,03
Zn	1,527±0,005	1,88±0,01	1,16±0,08
As	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,178±0,003	0,1178±0,0006	0,0453±0,0014
Cd	<LOD	0,0025±0,0001	<LOD
Ba	2,23±0,02	1,736±0,007	1,18±0,03
Hg	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	0,01200±0,00002	<LOD	0,013±0,002

Πίνακας 26: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύνονται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή pH=6 (υπερκάθαρο νερό).

USED			
pH=8	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	USEDCC (μg/cig)
Al	5,26±0,16	14,28±0,12	2,56±0,01
Cr	0,0070±0,0001	0,0092±0,0001	0,0075±0,0004
Ni	0,092±0,003	0,112±0,004	0,024±0,001
Cu	0,203±0,003	0,194±0,004	0,250±0,002
Zn	1,48±0,01	1,338±0,006	0,838±0,005
As	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,42±0,01	0,419±0,007	0,056±0,001
Cd	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	2,20±0,03	1,95±0,05	0,64±0,01
Hg	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 27: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με τιμή pH=8.

Στους πίνακες 22, 23 και 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τα αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού με τις τιμές του pH να είναι 4, 6 και 8 αντίστοιχα. Ενώ στους 25, 26 και 27 αναγράφονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τα χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού για τις τιμές pH 4, 6 και 8 αντίστοιχα. Το pH θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση μετάλλων από στερεά απόβλητα, καθώς σχετίζεται άμεσα με τη διαλυτότητα και τη σταθερότητά τους στην υδατική φάση, καθώς και με τον σχηματισμό και την καθίζηση αδιάλυτων ειδών, διότι συνδέεται αντιστρόφως ανάλογα με την διαλυτότητά των μετάλλων (34). Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς των πειραμάτων δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκπλύονται από τα προϊόντα καπνού δεν έχουν σημαντικές αλλαγές, επομένως το pH δεν επηρεάζει τη διαδικασία έκπλυσης των μετάλλων (30). Η παρατήρηση αυτή συμπίπτει με τα αποτελέσματα παλαιότερων μελετών που μελέτησαν την έκπλυση μετάλλων από προϊόντα καπνού σε διάφορες τιμές pH 4-6 (30) και pH 4-8 (35). Οι τυχόν αλλαγές που υπάρχουν στις συγκεντρώσεις προκύπτουν λόγω χρήσης διαφορετικών συσκευασιών για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

▪ Χλωριούχο Νάτριο

UNUSED				
	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	TLCC (μg/cig)	OLCC (μg/cig)
<b>Al</b>	11,26±0,02	12,37±0,04	4,60±0,08	2,477±0,002
<b>Cr</b>	0,022±0,001	0,0189±0,0005	0,041±0,001	0,0061±0,0001
<b>Ni</b>	0,053±0,003	0,0517±0,0009	0,21±0,02	0,083±0,0004
<b>Cu</b>	0,809±0,009	1,010±0,007	1,7±0,2	0,280±0,004
<b>Zn</b>	2,88±0,03	2,77±0,05	5,967±0,007	0,72±0,02
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,125±0,003	0,121±0,004	0,1478±0,0005	0,0368±0,0004
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	5,03±0,03	5,18±0,03	10,36±0,02	1,55±0,01
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 28: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με 3,5% NaCl.

USED			
	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	USEDCC (μg/cig)
<b>Al</b>	8,38±0,03	9,10±0,44	2,48±0,01
<b>Cr</b>	0,0083±0,0001	<LOD	0,005±0,001
<b>Ni</b>	0,0075±0,0001	<LOD	0,0060±0,0003
<b>Cu</b>	0,347±0,002	0,35±0,02	0,21±0,01
<b>Zn</b>	0,903±0,003	0,69±0,06	0,598±0,005
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,079±0,003	0,089±0,003	0,0615±0,0004
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	4,10±0,01	3,80±0,01	1,62±0,01
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 29: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με 3,5% NaCl.

Στους πίνακες 28 και 29 αναγράφονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που ελευθερώνονται μετά από μία ημέρα έκπλυσης, από τα αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό περιεκτικότητας 3,5% NaCl. Συγκρίνοντας τους πίνακες 23 και 28 (υπερκάθαρο νερό και 3,5% NaCl αντίστοιχα) και του πίνακες 26 και 29 (υπερκάθαρο νερό και 3,5% NaCl αντίστοιχα), δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων. Μελέτες που έχουν μελετήσει την επίδραση του NaCl στην έκπλυση μετάλλων από τα προϊόντα καπνού δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Ωστόσο άλλες

μελέτες που εξετάζουν την έκπλυση των μετάλλων από στερεά απόβλητα αναφέρουν ότι η παρουσία NaCl αυξάνει τις διαλυμένες συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα, όμως αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε σε πολύ μεγαλύτερες περιεκτικότητες από αυτή που μελετήθηκε στην παρούσα έρευνα, δηλαδή ήταν της τάξης του 15 – 30% (36, 37). Κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα δείγματα βρέθηκαν τα As, Cd, Hg, Pb.

- Χουμικό οξύ

UNUSED				
	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	TLCC (μg/cig)	OLCC (μg/cig)
<b>Al</b>	11,92±0,10	10,23±0,06	4,18±0,01	1,88±0,04
<b>Cr</b>	0,052±0,001	0,043±0,001	0,055±0,001	0,008±0,001
<b>Ni</b>	0,123±0,003	0,15±0,01	0,22±0,01	0,0213±0,0005
<b>Cu</b>	1,03±0,02	1,36±0,01	2,30±0,03	0,26±0,01
<b>Zn</b>	3,81±0,02	4,23±0,03	6,36±0,08	0,76±0,01
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,102±0,005	0,062±0,002	0,325±0,003	0,032±0,001
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	1,695±0,004	2,56±0,02	4,14±0,02	0,28±0,01
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 30: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού σε νερό με συγκέντρωση 2,5 mg/L χουμικού οξέος.

USED			
	TS (μg/stick)	TS_Al (μg/stick)	usedCC (μg/cig)
<b>Al</b>	7,78±0,02	9,46±0,03	3,51±0,01
<b>Cr</b>	0,017±0,001	0,0136±0,0005	0,016±0,001
<b>Ni</b>	0,032±0,004	0,015±0,001	0,035±0,003
<b>Cu</b>	0,081±0,001	0,055±0,002	0,31±0,02
<b>Zn</b>	1,25±0,03	0,93±0,03	1,33±0,18
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,069±0,001	0,0389±0,0005	0,029±0,001
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	1,84±0,05	1,80±0,03	0,769±0,004
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 31: Βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων που ελευθερώνεται από χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού σε νερό με συγκέντρωση 2,5 mg/L χουμικού οξέος.

Οι χουμικές ουσίες, αποτελούν μέρος της οργανικής ύλης του εδάφους, είναι ουσίες σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους που σχηματίζονται από δευτερογενείς συνθετικές αντιδράσεις στο έδαφος. Το χουμικό οξύ, ένα συστατικό των χουμικών ουσιών, είναι ένα σκουρόχρωμο οργανικό υλικό, το οποίο μπορεί να εκχυλιστεί από το έδαφος χρησιμοποιώντας διάφορα αντιδραστήρια. Τα χουμικά οξέα είναι ικανά να δεσμεύουν ποικιλία μετάλλων στις καρβοξυλικές τους ομάδες και να μεταβάλλουν τη βιοδιαθεσιμότητα και κατά συνέπεια την τοξικότητά τους στο υδάτινο περιβάλλον (38). Στους πίνακες 30 και 31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την έκπλυση των μετάλλων σε νερό που έχει συγκέντρωση χουμικού οξέος 2,5 mg/L. Και σε αυτή την περίπτωση τα As, Cd, Hg, Pb δεν ανιχνεύτηκαν. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του υπερκάθαρου νερού (πίνακες 23 και 26, αχρησιμοποίητα και χρησιμοποιημένα) με τα αντίστοιχα του πειράματος με το χουμικό οξύ δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στα αποτελέσματα. Ωστόσο παλαιότερες έρευνες σχετικές με την έκπλυση των μετάλλων από στερεά απόβλητα υποστηρίζουν ότι η παρουσία χουμικών οξέων με συγκεντρώσεις 15.2 - 213.1 mg / L οδήγησε σε αύξηση της βιοδιαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων που εκπλύονται στο διάλυμα (39).

### **3.4. Έκπλυση μετάλλων από προϊόντα καπνού σε πραγματικά δείγματα νερού**

Τα αποτσίγαρα μπορούν να βρεθούν σε επιφανειακά ύδατα είτε μέσω της άμεσης απόθεσης από τους ανθρώπους που τα πετούν σε παραλίες, ποτάμια είτε έμμεσα, όταν τα πετούν στους δρόμους ή σε πεζοδρόμια όπου με τα νερά της βροχής μεταφέρονται μέσω των φρεατίων υδροσυλλογής σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη. Τα επιφανειακά ύδατα παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους (πίνακας 32), επομένως είναι σημαντικό να ελεγχθεί αν υπάρχει διαφορά στην έκπλυση των μετάλλων από τα προϊόντα καπνού. Ως πραγματικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν νερό από τον ποταμό Κουιλάρη, που βρίσκεται στο νομό Χανίων, θαλασσινό νερό από παραλία των Χανίων και νερό βροχής, το οποίο συλλέχθηκε από τις καταιγίδες που συνέβησαν στο νομό Χανίων τον Φεβρουάριο του 2019. Τα δείγματα μετά τη συλλογή τους, διηθούνταν και στη συνέχεια αποθηκεύονταν σε θερμοκρασία 4 °C.

	Ποτάμι	Βροχή	Θάλασσα
Cl (mg/L)	13	16	24990
N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	0,53	0,53	2,12
SO <sub>4</sub> (mg/L)	1,1	1,4	3329
P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	0,02	0,07	0,35
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	103,8	19,2	965,8
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	0,06	0,05	0,15
N-NO <sub>2</sub> (mg/L)	<0,002	<0,002	<0,002
F (mg/L)	0,12	0,03	2,94
CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	84,7	15,6	788,6
TOC (mg/L)	0,2	3,5	153,9
IC (mg/L)	21,4	3,8	209,0
TN (mg/L)	0,64	0,58	2,5-3,0
EC (μS/cm)	253	65,30	56600
pH	7,68	6,36	7,35

Πίνακας 32: Σύνθεση των πραγματικών δειγμάτων (ποταμός Κοιλιάρης, νερό βροχής και θαλασσίνο νερό από παραλία στο κέντρο των Χανίων)

Για τα πειράματα στα οποία εξετάζεται η επίδραση που έχουν τα διαφορετικά δείγματα νερού στην βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων επιλέχθηκε η μία ημέρα ως χρόνος έκπλυσης. Οι παράμετροι θερμοκρασία και ταχύτητα ανάδευσης παρέμειναν ίδιες, δηλαδή 25°C, 180 rpm αντίστοιχα. Στους πίνακες 33, 34, 35 και 36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων έκπλυσης μετάλλων σε πραγματικά δείγματα νερού από αχρησιμοποίητα και χρησιμοποιημένα προϊόντα καπνού. Κοινό στοιχείο όλων των αποτελεσμάτων ήταν ότι τα μέταλλα As, Cd, Hg, Pb βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 33, 34, 35 και 36 δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών που προέκυψαν από τα πειράματα των πραγματικών δειγμάτων με τα αντίστοιχα του υπερκάθαρου νερού, συμπεραίνοντας ότι το νερό από τη βροχή, το ποτάμι και τη θάλασσα δεν επηρεάζει την έκπλυση των μετάλλων από τα προϊόντα καπνού. Αυτό σημαίνει ότι τα απόβλητα αυτά μπορούν να ελευθερώσουν τις ενώσεις που περιέχουν στο εκάστοτε υδάτινο περιβάλλον προκαλώντας πολύ σημαντική ρύπανση και δυσμενείς επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς και οργανισμούς που ζουν εκεί.



Metals	Unused TS ( $\mu\text{g}/\text{stick}$ )			Unused TS_Al ( $\mu\text{g}/\text{stick}$ )		
	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι
<b>Al</b>	12,94 $\pm$ 0,05	11,63 $\pm$ 0,03	10,27 $\pm$ 0,12	13,88 $\pm$ 0,02	12,02 $\pm$ 0,02	13,17 $\pm$ 0,16
<b>Cr</b>	0,036 $\pm$ 0,001	0,0217 $\pm$ 0,0008	0,0317 $\pm$ 0,0008	0,039 $\pm$ 0,001	0,0231 $\pm$ 0,0005	0,0322 $\pm$ 0,0005
<b>Ni</b>	0,112 $\pm$ 0,003	0,063 $\pm$ 0,001	0,072 $\pm$ 0,002	0,129 $\pm$ 0,002	0,061 $\pm$ 0,001	0,127 $\pm$ 0,001
<b>Cu</b>	0,84 $\pm$ 0,02	0,56 $\pm$ 0,03	0,83 $\pm$ 0,01	0,98 $\pm$ 0,01	0,610 $\pm$ 0,005	1,08 $\pm$ 0,07
<b>Zn</b>	4,5 $\pm$ 0,2	2,77 $\pm$ 0,02	3,68 $\pm$ 0,23	4,70 $\pm$ 0,09	2,43 $\pm$ 0,04	4,60 $\pm$ 0,19
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,153 $\pm$ 0,004	0,397 $\pm$ 0,009	0,17 $\pm$ 0,01	0,136 $\pm$ 0,001	0,35 $\pm$ 0,02	0,18 $\pm$ 0,01
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	2,80 $\pm$ 0,01	4,70 $\pm$ 0,01	2,49 $\pm$ 0,02	2,95 $\pm$ 0,08	3,98 $\pm$ 0,02	3,09 $\pm$ 0,11
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 33: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύνονται από αχρησιμοποίητα tobacco sticks (TS,TS\_Al) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θάλασσα. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.

Metals	TLCC ( $\mu\text{g}/\text{cig}$ )			OLCC ( $\mu\text{g}/\text{cig}$ )		
	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι
Al	6,46 $\pm$ 0,02	4,6 $\pm$ 0,1	4,20 $\pm$ 0,01	3,12 $\pm$ 0,01	2,33 $\pm$ 0,07	2,22 $\pm$ 0,02
Cr	0,055 $\pm$ 0,002	0,039 $\pm$ 0,002	0,045 $\pm$ 0,001	0,008 $\pm$ 0,001	0,0048 $\pm$ 0,0001	0,0086 $\pm$ 0,0002
Ni	0,295 $\pm$ 0,002	0,21 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,01	0,024 $\pm$ 0,001	0,0098 $\pm$ 0,0001	0,0195 $\pm$ 0,0003
Cu	1,82 $\pm$ 0,02	1,24 $\pm$ 0,02	2,22 $\pm$ 0,02	0,242 $\pm$ 0,001	0,174 $\pm$ 0,001	0,280 $\pm$ 0,002
Zn	8,53 $\pm$ 0,01	5,55 $\pm$ 0,01	6,33 $\pm$ 0,06	1,015 $\pm$ 0,001	0,584 $\pm$ 0,002	0,77 $\pm$ 0,01
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,094 $\pm$ 0,001	0,254 $\pm$ 0,007	0,55 $\pm$ 0,02	0,054 $\pm$ 0,002	0,37 $\pm$ 0,03	0,074 $\pm$ 0,001
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	5,55 $\pm$ 0,02	9,45 $\pm$ 0,02	5,44 $\pm$ 0,05	0,712 $\pm$ 0,002	1,24 $\pm$ 0,01	0,70 $\pm$ 0,01
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 34: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύονται από αχρησιμοποίητα συμβατικά τσιγάρα (TLCC, OLCC) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θάλασσα. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.

<b>Metals</b>	<b>Used TS (μg/stick)</b>			<b>Used TS_Al (μg/stick)</b>		
	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι
<b>Al</b>	12,90±0,01	8,15±0,07	7,42±0,08	12,70±0,02	8,86±0,27	8,99±0,04
<b>Cr</b>	0,011±0,001	0,0083±0,0001	0,024±0,001	0,009±0,001	0,0042±0,0001	0,019±0,001
<b>Ni</b>	0,037±0,003	0,0081±0,0005	0,004±0,001	0,038±0,003	0,0086±0,0010	0,003±0,002
<b>Cu</b>	0,065±0,002	0,0525 ±0,001	0,115±0,005	0,138±0,007	0,024±0,008	0,054±0,003
<b>Zn</b>	1,576±0,01	0,89±0,02	1,26±0,02	1,25±0,01	0,71±0,02	0,94±0,03
<b>As</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Se</b>	0,126±0,005	0,47±0,02	0,081±0,001	0,120±0,002	0,50±0,02	0,0847±0,0005
<b>Cd</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Ba</b>	1,93±0,01	4,60±0,02	2,18±0,05	1,98±0,01	3,96±0,03	2,08±0,07
<b>Hg</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Pb</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 35: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύνονται από χρησιμοποιημένα tobacco sticks (TS,TS\_Al) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θαλασσινό. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.

	usedCC (μg/cig)		
Metals	Βροχή	Θάλασσα	Ποτάμι
Al	3,88±0,11	2,086±0,004	2,39±0,01
Cr	0,012±0,001	0,007±0,0001	0,014±0,01
Ni	0,029±0,002	0,0128±0,0004	0,017±0,001
Cu	0,235±0,005	0,148±0,004	0,271±0,04
Zn	0,976±0,002	0,570±0,001	0,87±0,01
As	<LOD	<LOD	<LOD
Se	0,032±0,001	0,33±0,01	0,067±0,001
Cd	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	0,595±0,002	1,61±0,01	0,79±0,01
Hg	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD

Πίνακας 36: Συγκεντρωτικός πίνακας με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκπλύονται από χρησιμοποιημένα συμβατικά τσιγάρα (usedCC) σε πειράματα που έγιναν με νερό από ποτάμι, βροχή και θαλασσινό. Οι συνθήκες του πειράματος ήταν 24 h έκπλυση, 180 rpm και θερμοκρασία δωματίου.

### 3.5. Συμπεράσματα

Η πληθώρα ερευνητικών μελετών που αποδεικνύουν την δημιουργία πολλών επιβλαβών και δυνητικά επιβλαβών ενώσεων κατά την καύση του συμβατικού τσιγάρου, ώθησαν τις καπνοβιομηχανίες στην σχεδίαση και παραγωγή εναλλακτικών τρόπων καπνίσματος για τη μείωση των εν λόγω ρύπων που ελλοχεύουν δυσμενείς επιπτώσεις στους καταναλωτές. Τα συστήματα θέρμανσης καπνού (IQOS) χρησιμοποιούν ένα μηχανισμό ελεγχόμενης θέρμανσης (ώστε να αποφεύγεται η καύση) του ειδικά διαμορφωμένου «τσιγάρου» (tobacco stick) ώστε να δίνεται στον καταναλωτή η αίσθηση της απόλαυσης ενός συμβατικού τσιγάρου με την διαφορά ότι δεν δημιουργούνται επιβλαβείς και δυνητικά επιβλαβείς ενώσεις κατά τη χρήση του.

Η απαγόρευση του καπνίσματος στους εσωτερικούς χώρους και η συνήθεια των καπνιστών να πετούν τα αποτσίγαρά τους σε δημόσιους χώρους, συμβάλουν στην περαιτέρω ρύπανση του περιβάλλοντος λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης αυτών των αποβλήτων σε δρόμους, πεζοδρόμια, πάρκα και επιφανειακούς αποδέκτες. Όταν τα αποτσίγαρα βρεθούν στους χώρους αυτούς πολύ εύκολα μπορούν να μεταφερθούν σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη με αποτέλεσμα την ελευθέρωση ενός πολύ τοξικού μείγματος ενώσεων. Τέτοιες ενώσεις είναι και τα μέταλλα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Στην εργασία αυτή εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκπλύονται στο νερό από δύο είδη tobacco sticks (TS, TS\_Al) και τα συμβατικά τσιγάρα χρησιμοποιημένα ή μη. Από τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση των μετάλλων προέρχεται από τα αχρησιμοποίητα προϊόντα καπνού και για τα δύο είδη. Τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην έκπλυση των μετάλλων μεταξύ των μερών ενός προϊόντος καπνού είχε ο καπνός, ο οποίος προέρχεται από το φυτό *N. tabacum* και είναι γνωστό ότι είναι ικανό να απορροφά και να συσσωρεύει στα φύλλα του τα μέταλλα που υπάρχουν στο έδαφος το οποίο καλλιεργείται. Από την μελέτη της κινητικής των μετάλλων παρατηρήθηκε ότι υπήρχαν μέταλλα που δεν έφτασαν ποτέ στην ισορροπία (Ba), που σημαίνει ότι όσο περισσότερο το απόβλητο αυτό βρίσκεται σε υδάτινο αποδέκτη τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ρύπανσή που προκαλεί, μέταλλα που μετά από κάποιο χρονικό διάστημα έφτασαν σε ισορροπία, δηλαδή ελευθερώθηκε γρήγορα μεγάλη ποσότητα αυτών κάτι που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τους οργανισμούς που είναι ευαίσθητοι σε αυτά και μέταλλα τα οποία μετά από κάποιο χρονικό διάστημα μειώθηκε η συγκέντρωσή τους (Al, Cu) που μπορεί να οφείλεται στην δημιουργία αδιάλυτων ενώσεων οι οποίες

απομακρύνθηκαν με την διήθηση πριν το στάδιο της ανάλυσης. Ανάμεσα στα δύο είδη προϊόντων καπνού παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλων που εκπλύεται σε υδάτινο αποδέκτη κατά φθίνουσα σειρά έχουν τα αχρησιμοποίητα TLCC, τα tobacco sticks (και στις δύο εκδοχές, χρησιμοποιημένα και μη) και τέλος τα χρησιμοποιημένα CC.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2019/904 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 5ης Ιουνίου 2019, σχετικά με τη μείωση των επιπτώσεων ορισμένων πλαστικών προϊόντων στο περιβάλλον, τα προϊόντα καπνού που περιέχουν φίλτρα αλλά και τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα καπνού θεωρούνται πλαστικά μίας χρήσης. Η συγκεκριμένη οδηγία αναφέρει ότι οι τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις των συγκεκριμένων αποβλήτων πρέπει να μειωθούν και θα πρέπει να μεριμνήσουν και το κράτος αλλά και οι παραγωγοί αυτών των προϊόντων (σύμφωνα με την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει») (15). Όσον αφορά το κράτος κύριο μέλημά του είναι η ενημέρωση των καταναλωτών για τους κινδύνους που ελλοχεύει η απόρριψή των προϊόντων αυτών σε δημόσιους χώρους για το περιβάλλον αλλά και για τους ίδιους και να λάβει δράση για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Οι παραγωγοί (καπνοβιομηχανίες) θα πρέπει να μεριμνήσουν για τη συλλογή και την επεξεργασία των προϊόντων αυτών μετά την κατανάλωση, δηλαδή να καλύπτονται τα έξοδα δημιουργίας ειδικών υποδομών για τη συλλογή των αποβλήτων μετά την κατανάλωση όπως κατάλληλα δοχεία απορριμμάτων σε σημεία που συνήθως συγκεντρώνονται τα απορρίμματα. Εν κατακλείδι τα προϊόντα καπνού αποτελούν πολύ σημαντική πηγή ανόργανων και οργανικών ρύπων τα οποία προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού κρίνεται απαραίτητη.

## Βιβλιογραφία

1. Benson N. U., Anake W. U., Adedapo A. E., Fred-Ahmadu O. H., Ayejuyo O. O., Toxic metals in cigarettes and human health risk assessment associated with inhalation exposure, *Environmental monitoring and assessment*, 2017, 189: 619.
2. Tobacco consumption, Eurostat, 2016.
3. Araujo M. C. B., Costa, M. F., A critical review of the issue of cigarette butt pollution in coastal environments. *Environmental research*, 2019, 172: 137-149.
4. Armendariz C. R., Garcia T., Soler A., Fernández Á. J. G., Glez-Weller D. González G. L., A. Hardisson de la Torre, Gironés, C. R, Heavy metals in cigarettes for sale in Spain, *Environmental research*, 2015, 143: 162-169.
5. Kazi T. G., Jalbani N., Arain M. B., Jamali M. K., Afridi H., Toxic metals distribution in different components of Pakistani and imported cigarettes by electrothermal atomic absorption spectrometer, *Journal of hazardous materials*, 2009, 163.1: 302-307.
6. Schaller J. P., Keller D., Poget L., Pratte P., Kaelin E, McHugh D., Cudazzo G., Smart D., Tricker A. R., Gautier L., Yerly M., Pires R. R., Bouhellec S. L., Ghosh D., Hofer I., Garcia E., Vanscheeuwijck P., Maeder S., Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 2: Chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the aerosol. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2016, 81: S27-S47.
7. Gideon H. St., Jacob III P., Nardone N., Benowitz N. L., IQOS: examination of Philip Morris International's claim of reduced exposure, *Tobacco Control*, 2018, 27.Suppl 1: s30-s36.
8. Kauneliene V., Meišutovič-Akhtarjeva M., Martuzevičius D., A review of the impacts of tobacco heating system on indoor air quality versus conventional pollution sources, *Chemosphere*, 2018, 206: 568-578.
9. Ruprecht A. A., De Marco C., Saffari A., Pozzi P., Mazza R., Veronese C. Angellotti G., Munarini E., Ogliari A. C., Westerdahl D., Hasheminassab S., Shafer M. M.,

Schauer J. J., Repace J., Sioutas C., Boffi R., Environmental pollution and emission factors of electronic cigarettes, heat-not-burn tobacco products, and conventional cigarettes, *Aerosol science and technology*, 2017, 51.6: 674-684.

10. Smith M. R., Clark B., Lüdicke F., Schaller J. P., Vanscheeuwijck P., Vanscheeuwijck P., Hoen J., Peitsch M. C., Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 1: Description of the system and the scientific assessment program, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2016, 81: S17-S26.

11. Dobaradaran S., Schmidt T. C., Lorenzo-Parodi N., Jochmann M. A., Nabipour I., Raeisi, A., Stojanovi N., Mahmoodi M., Cigarette butts: An overlooked source of PAHs in the environment?, *Environmental Pollution*, 2019, 249: 932-939.

12. Granados P. S., Fulton L., Nunez Patlan E., Terzyk M., Novotny T. E., Global Health Perspectives on Cigarette Butts and the Environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2019, 16: 1858.

13. Novotny T. E., Slaughter E., Tobacco product waste: an environmental approach to reduce tobacco consumption, *Current environmental health reports*, 2014, 1: 208-216.

14. Dobaradaran S., Schmidt T. C., Nabipour I., Ostovar A., Raeisi A., Saeedi R., Khorsand M., Khajeahmadi N., Keshtkar M., Cigarette butts abundance and association of mercury and lead along the Persian Gulf beach: an initial investigation, *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25.6: 5465-5473.

15. Commission, European. Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and the Council on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment, 12.6.2019, p. 1–19.

16. Montalvão M. F., Chagas T. Q., da Silva Alvarez T. G., Mesak C., da Costa Araújo A. P., Rodrigues Gomes A., de Andrade Vieira J. E., Rocha T. L., Malafaia G., Cigarette butt leachate as a risk factor to the health of freshwater bivalve, *Chemosphere*, 2019, 234: 379-387.

17. Montalvão M. F., Chagas T. Q., da Silva Alvarez T. G., Mesak C., da Costa Araújo A. P., Rodrigues Gomes A., de Andrade Vieira J. E., Rocha T. L., Malafaia G., How



leachates from wasted cigarette butts influence aquatic life? A case study on freshwater mussel *Anodontites trapesiali*, *Science of The Total Environment*, 2019, 689: 381-389.

18. Pinto, E., Ramos P., Santos A., Almeida A., Metals transfer from tobacco to cigarette smoke: Evidences in smokers' lung tissue, *Journal of hazardous materials*, 2017, 325: 31-35.

19. Hazrat A., Khan E., Ilahi I., Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation, *Journal of Chemistry*, 2019.

20. Dobaradaran S., Nabipour I., Saeedi R., Ostovar A., Khorsand M., Khajeahmadi N., Hayati R., Keshtkar M., Association of metals (Cd, Fe, As, Ni, Cu, Zn and Mn) with cigarette butts in northern part of the Persian Gulf, *Tobacco control*, 2017, 26.4: 461-463.

21. Golia E. E., Dimirkou A., Mitsios I. K., Heavy-metal concentration in tobacco leaves in relation to their available soil fractions, *Communications in soil science and plant analysis*, 2009, 40.1-6: 106-120.

22. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N., Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 2014, 7.2: 60-72.

23. Sebiawu G. E., Mensah N. J., Ayiah-Mensah F., Analysis of heavy metals content of tobacco and cigarettes sold in Wa Municipality of Upper West Region, Ghana. *Chemical and Process Engineering Research*, 2014, 25: 24-33.

24. Pappas R. S., Toxic elements in tobacco and in cigarette smoke: inflammation and sensitization, *Metallomics*, 2011, 3.11: 1181-1198.

25. Azman M. A., Yasir M. S., Rahman I. A., Hamzah S., Rahman S. A., Elias M. S., Abdullah N.A., Hashim A., Shukor S. A., Concentration of trace elements on branded cigarette in Malaysia, In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2016. p. 040007.

26. Arain M. B., Kazi T. G., Jamali M. K., Jalbani N., Afridi H.I., Kandhro G. A., Ansari R., Sarfraz R. A., Hazardous impact of toxic metals on tobacco leaves grown in

- contaminated soil by ultrasonic assisted pseudo-digestion: multivariate study, *Journal of hazardous materials*, 2008, 155.1-2: 216-224.
27. Ahmad S., Chaudhry M. S., Qureshi I. H., Determination of toxic elements in tobacco products by instrumental neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1979, 54: 331-341.
28. Karak T., Bhagat R. M., Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review, *Food research international*, 2010, 43: 2234-2252.
29. Council Decision of 19 December 2002. establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, OJ L 11, 16.1.2003.
30. Moerman J.W., Potts, G. E., Analysis of metals leached from smoked cigarette litter, *Tobacco Control*, 2011, 20.Suppl 1: i30-i35.
31. Regassa G., Chandravanshi B. S., Levels of heavy metals in the raw and processed Ethiopian tobacco leaves, *SpringerPlus*, 2016, 5.1: 232.
32. Slaughter E., Gersberg R. M., Watanabe K., Rudolph J., Stransky C., Novotny T. E., Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish, *Tobacco Control*, 2011, 20.Suppl 1: i25-i29.
33. Iskander, F. Y. Cigarette ash as a possible source of environmental contamination. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1986, 11.4: 291-301.
34. Rieuwerts J. S., Thornton I., Farago M. E., Ashmore M.R., Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 1998, 10.2: 61-75.
35. Desideri D., Meli M. A., Roselli C., Leaching tests to assess the release of <sup>210</sup>Po from discarded cigarette butts, *Microchemical Journal*, 145 (2019) 42–46.
36. Turan M.D., Altundoğan H. S., Tümen F., Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, *Hydrometallurgy*, 2004, 75, 169–176.

37. Weibel G., Eggenberger U., Kulik D. A., Hummel W., Schlumberger S., Klink W. , Fisch M., Mäder U. K. Extraction of heavy metals from MSWI fly ash using hydrochloric acid and sodium chloride solution, Waste Management, 2018, 76, 457–471.
38. Kongulos A., Samaras P., Tsiridis V., Petala M., Sakellariopoulos G., Bioavailability and toxicity of heavy metals in the presence of natural organic matter, Journal of Environmental Science and Health Part A, 2006, 41.8: 1509-1517.
39. Luo H., Cheng Y., He D., Yang E. H., Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash, Science of the total environment, 2019.