

## 高電力型電子タバコから発生する熱分解物質の分析

研究協力者 内山茂久, 清水萌花, 小倉裕直（千葉大学）

### 研究要旨

爆炎型電子タバコから発生する化学物質に関して、熱と化学物質発生量の関係について検討を行った。爆炎型電子タバコの多くは電力を 200W 以上に設定できるが、E-リキッドを入れてなくてもスイッチを入れることが可能である。この時、電熱線コイルの温度は最大 1300℃に達し、アトマイザー内の空気温度も 1100℃を示した。E-リキッドを充填した場合、電熱線コイル、ミストの温度は 280℃を超えることがなかった。電子タバコから発生する化学物質は、加熱式タバコや紙巻タバコと異なり、炭素数が 3 以下のオキシド類、アルデヒド類が多く発生する。またグリセロールやプロピレングリコールから構成されるエアロゾル（総物質質量）が、他のタバコより一桁程度高い値を示した。また、メッシュタイプのアトマイザーはコイルタイプと比較して、ミスト発生量は少ないが熱分解物質の発生量は多かった。ホルムアルデヒドの場合、最大発生量はメッシュタイプのアトマイザーを使用したとき、ガス状物質は 9100  $\mu\text{g}/12\text{puff}$ 、粒子状物質は 2700  $\mu\text{g}/12\text{puff}$  発生しコイルタイプの 4.3 倍、4.1 倍高い値を示した。これは紙巻タバコの約 10 倍の値である。ほとんどの電子タバコはメーカー推奨電力を超える高電力に設定することが可能であり、E-リキッドが入っていない状態でも稼働するため、安全対策が必要である。

### A. 研究目的

電子タバコとは、グリセロールやプロピレングリコールから構成される E-リキッドを電気的に加熱し、発生するエアロゾルを吸煙する喫煙具である。世界最初の電子タバコとして、1965 年に Herbert A Gilbert が“煙の出ない非タバコ製品”として燃焼タバコに代わる喫煙具“電子タバコ”の特許を取得している<sup>1</sup>。ニコチンは人工的に E-リキッドに入れている。日本では 2010 年ころから販売されているが、葉機法によりニコチンの使用が禁止されている。また、電子タバコには“タバコ”という言葉が使用されているが、タバコ葉を使用していないので、厳密にはタバコ製品ではない。年々、電子タバコの大型化に伴い、エアロゾルの発生量が増大し、現在は電力可変型の、いわゆる“爆炎型”電子タバコが主流になりつつある。しかし、エアロゾル発生量の増大に伴い、呼吸器疾患の報告が急増し、2019 年から死亡事象まで発生するようになった<sup>2,3</sup>。

そこで、本研究では爆炎型電子タバコから発生する熱分解物質を分析し、健康影響を考察した。

### B. 実験

#### B.1. 実験装置と捕集器具

##### B.1.1 装置

ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) は島津製作所製 QP2010 Ultra を使用した。分離カラムは GL Sciences 社製 InertCap AQUATIC-2 (60 m  $\times$  0.25 mm i.d., 1.4  $\mu\text{m}$ ) を用い、カラム温度 40℃ を 6 分間保持した後、250℃まで 35 分間で昇温 (6℃/min) した。キャリアガスにはヘリウムを用い 0.61 mL/min の流速で分析した。注入量は 1  $\mu\text{L}$  (スプリットインジェクション, スプリット比 10:1, セプタムパーシ 1 mL/min) で、インジェクター温度は 240℃とした。質量分析の条件は、m/z 40–500 のフルスキャンモードおよび SIM モード、イオン化電圧は 70 eV である。

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、LC-20AD 送液ポンプを 2 台、SIL-20AC オートサンプラーと SPD M20A フォトダイオードアレー検出器を備えた島津製作所製 Prominence LC-20 を使用した。分離カラムは Ascentis RP-Amide (3 $\mu\text{m}$  particle size,

150 mm × 3 mm i.d., Supelco 社製) を用い、カラムオープン温度 30°C, 注入量 10 $\mu$ L とした。グラジェントモードの HPLC 分析には、移動相に 10 mmol/L の酢酸アンモニウムを含むアセトニトリル (50%) と水 (50%) の混合溶液 (A 溶液) と、アセトニトリル (80%) と水 (20%) の混合溶液 (B 溶液) を用いた。カラム流量 0.7 mL/min で A 溶液 100% を 5 分間保ち、50 分間で B 溶液を 100% にした後、10 分間 B 溶液 100% を保った。

タバコ主流煙の捕集には自動喫煙装置 Borgwaldt Technik GmbH 製 (Model LM1/PLUS) を使用した。自動喫煙装置の喫煙プロトコールは、Canadian Intense Regime (HCI 法) に準拠し、吸煙量は 55 mL, 吸煙時間は 3 秒, 吸煙間隔は 60 秒, 吸煙回数を 3 回に設定した。

### B.1.2 ガス状物質捕集用捕集管 (CX-572 カートリッジ) の作製

カーボンモレキュラーシーブス Carboxen 572 粒子を ATD-tube に充填し 380°C で 5 時間コンディショニングを行う。コンディショニングを終えた Carboxen 572 粒子 300 mg を 6 mL SPE-tube に充填し、CX-572 カートリッジ<sup>4</sup> とした。

### B.2. タバコ主流煙の捕集と分析

電子タバコの吸煙口に Cambridge Filter Pad (CFP), CX-572 cartridge (CX-572) を取り付け自動喫煙装置に接続した (Fig. 1) 。捕集を終えた CFP と CX-572 は二硫化炭素とメタノールを用いる二相溶出法<sup>5</sup>により溶出を行い、VOC は GC/MS でカルボニル化合物は HPLC で分析を行った。

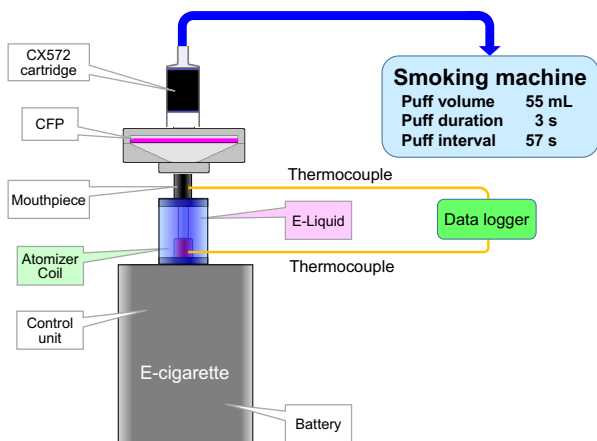


Fig. 1. Schematic of the sampling system of chemical compounds generated from E-cigarettes.

分析の概要を Fig. 2 に示す。

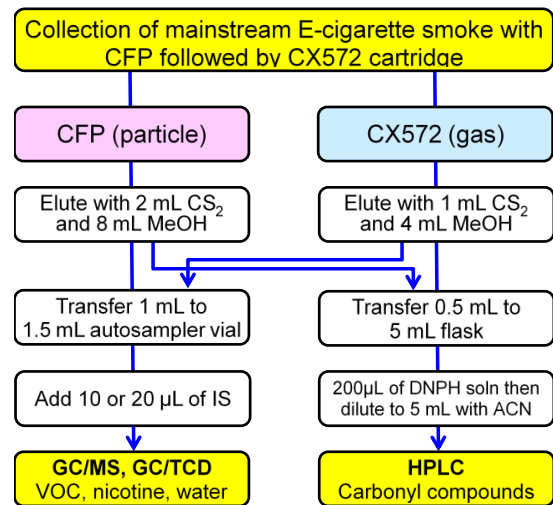


Fig. 2. Analytical flowchart of the analysis of chemical compounds generated from E-cigarettes.

## C. 結果と考察

### C.1 電子タバコアトマイザーの温度

前述したように、電子タバコとはグリセロールやプロピレングリコールから構成される E-リキッドを電気的に加熱し、発生するエアロゾルを吸煙する喫煙具である。一般に、高電力型の電子タバコは電力可変型の製品が多く販売されているが、Fig. 3 に本研究で使用した高電力型電子タバコの構造を示す。

アトマイザー各部の温度変化を調べるために、熱電対を各所に設置し電子タバコ稼働中の温度変化を測定した。熱電対には外径 1 mm のシースタイプを使用し、コットン部 (CT), コットンと電熱線の間 (CC), ミスト部 (MS) に設置した (Fig. 3)。なお、アトマイザーは、電熱線がコイル状の製品とメッシュ状の製品の二種類を使用した。抵抗値はそれぞれ 0.40  $\Omega$ , 0.15  $\Omega$  である。

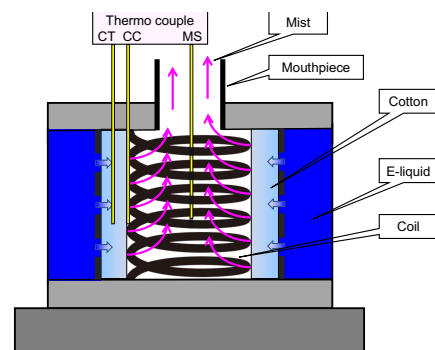


Fig. 3. Schematic of the coil type atomizer of E-cigarette.

電力は 1.0 - 220 W に設定可能であるが、メーカーは推奨電力をコイル状が 40 - 100 W (best 60 - 80W), メッシュタイプが 40-80 W (best 60-70W) としている。また、スイッチを入れると 10 秒稼働できる。

### C.1.1 アトマイザー各部の温度 (E-リキッド無し)

電子タバコのアトマイザーに E-リキッドを入れずに稼働させたときの各部温度変化を Fig. 4 に示す。なお、200W で測定したとき、コイルが切断し測定不能になった。E-リキッドを入れないで電子タバコを稼働させることは、極めて異例でメーカーも禁止している

が、スイッチをオンにすると通常通り稼働した。

コイルの温度は 10 W, 20 W, 50 W, 100 W, 150 W の時それぞれ、180°C, 330°C, 750°C, 1200°C, 1300°C の最高温度を示した。また、コットンの温度はそれぞれ、82°C, 150°C, 230°C, 190°C, 160°C であり、コイルの熱はあまり伝わっていない。一方、ミスト温度 (空気温度) は、79°C, 200°C, 660°C, 1000°C, 1100°C を示し、コイル温度に近い高温を示した。1000°C を超える空気を喫煙者が吸えば、口腔、咽喉を火傷することが危惧されるばかりでなく発火の危険

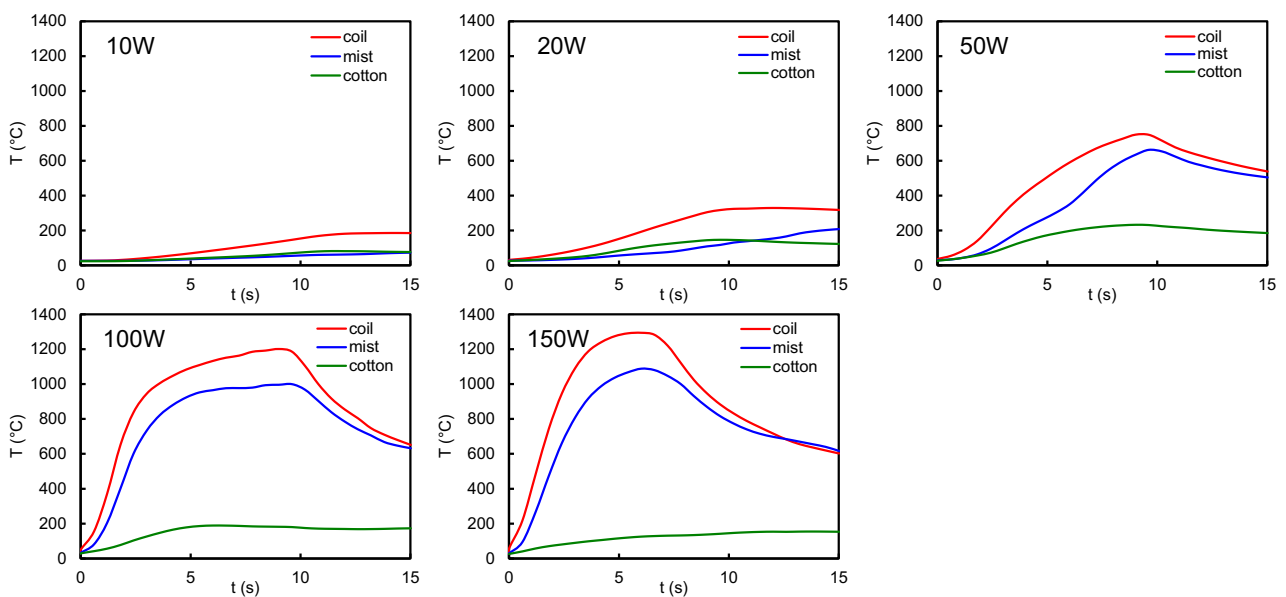


Fig. 4. Changes in temperature at various places of the atomizer with time. The atomizer does not contain E-liquid.

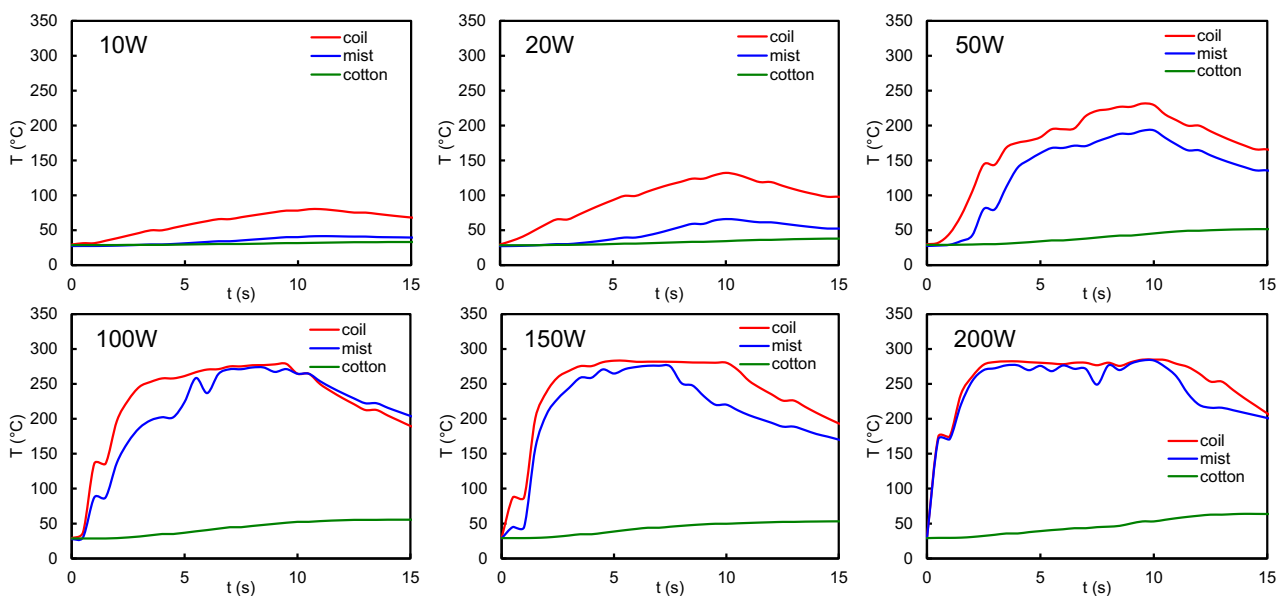


Fig. 5. Changes in temperature at various places of the atomizer with time. The atomizer contains E-liquid.

もあり、空焚き防止対策が必要である。

### C.1.2 アトマイザー各部の温度 (E-リキッド有)

アトマイザーに E-リキッドを規定量入れ 1 日放置し、充分コットンに浸透させてから、様々な電力における各部の温度変化を測定した。E-リキッドを入れて稼働させたときの各部の温度変化を Fig. 5 に示す。

E-リキッドを充填するとアトマイザーの温度は大幅に下がり、測定期間中コイルが切断することは無かった。コイルの温度は 10 W, 20 W, 50 W, 100 W, 150 W, 200 W の時それぞれ、80℃, 130℃, 230℃, 280℃, 280℃, 280℃の最高温度を示した。また、コットンの温度はそれぞれ、33℃, 38℃, 51℃, 55℃, 190℃, 64℃であり、コイルの熱はあまり伝わらず空焚き状態の時に比べ非常に低い。一方、ミスト温度は、41℃, 66℃, 193℃, 270℃, 280℃, 280℃を示し、空焚き状態の時と同様にコイル温度に近い温度を示した。しかし、280℃のミストは非常に熱く、直接吸煙すると火傷をする恐れがある。

電子タバコのみスト発生メカニズムとして、リキッドタンクからコットンに浸透した E-リキッドが高温のコイルと接触して一旦気化し、直ぐに凝集して粒子化することが推測される。E-リキッドの主成分であるグリセロールの沸点は 290℃であることから、コットンとコイルの接触部 (CC) の温度が約 280℃で平衡状態になったことが考えられる。従ってミスト温度も 280℃以上になることは無い。

## C.2. 高電力型電子タバコから発生する化学物質

電子タバコのアトマイザーには熱源として電熱線が使用されている。電熱線をコイル状にしたものが主流であるが、最近、より多くのミストを発生させるためにメッシュ状に加工した製品も販売されている。そこで、二種類の電熱線による化学物質発生量の違いを測定した。

### C.2.1 総ガス状物質と総粒子状物質の発生量

電子タバコから発生した化学物質について、一時発生である総ガス状物質と総粒子状物質 (TGPM) の各電力における発生量の変化を Fig. 6 に、ニコチン発生量の変化を Fig. 7 に示す。なお、実験は 3 パフで測定を行ったが、通常のタバコと比較するために

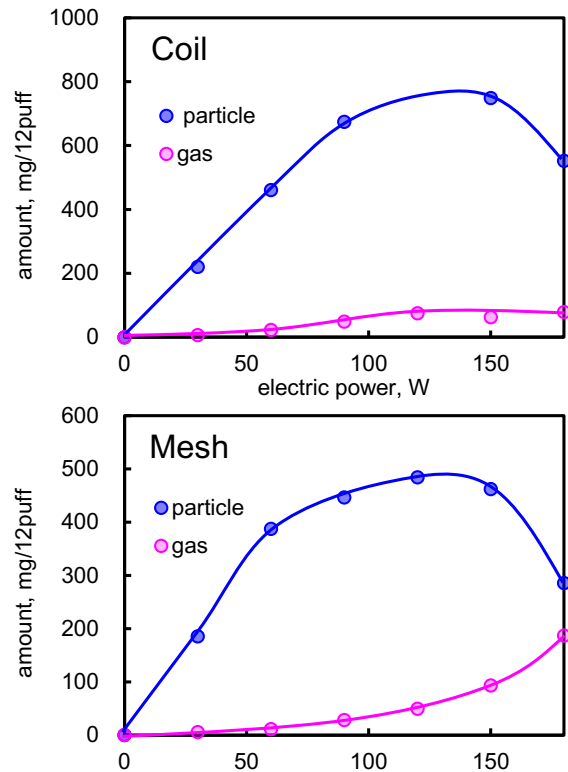


Fig. 6. Changes in the amount of gaseous and particulate compounds generated from an e-cigarette with electric power.

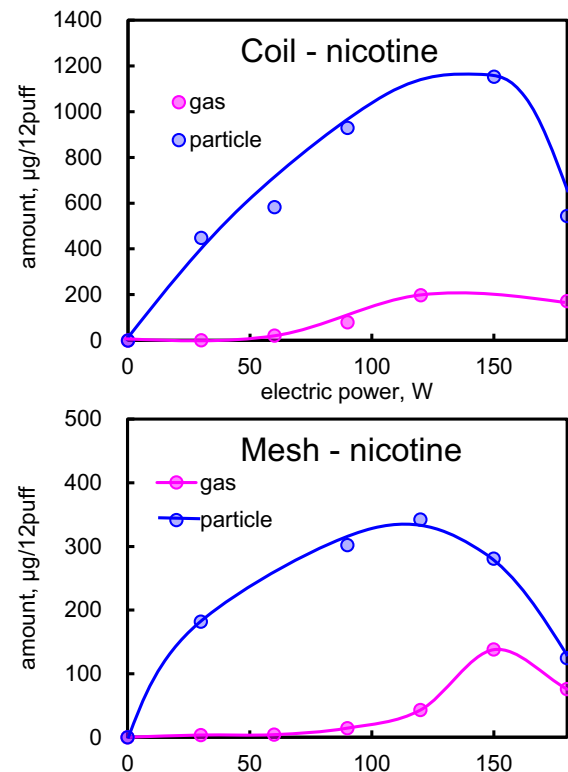


Fig. 7. Changes in the amount of gaseous and particulate nicotine generated from an e-cigarette with electric power.

12 パフに換算してある。で全体的にコイルタイプのアトマイザーの方がミストの発生量が多いが、メッシュタイプの方が60~80Wの間で発生量の変化が少ない。

### C.2.1 電子タバコから発生する熱分解物質

前述したように電子タバコとは、プロピレングリコール (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) やグリセロール (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) から構成される E-リキッドを電氣的に加熱し、発生するエアロゾルを吸煙する喫煙具である。従って、炭素数が3以下の熱分解物が発生する可能性がある (Fig. 8) Fig. 9, 10 それぞれに電子タバコから発生し代表的な熱分解物質に関して、電力と発生量の関係を示す。これらの物質の中で、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、プロパナール、アセトール、グリオキサール、メチルグリオキサールは炭素数が3以下であることから、E-リキッドの主成分(プロピレングリコール、グリセロール)の熱分解物質であることが推測される。

また、測定した全電力において、アセトアルデヒド、アクロレイン、プロパナール、プロピレンオキサイドはガス状で存在し、グリオキサールは粒子状で存在した。一方、アセトール、メチルグリオキサール、グリシドールなど比較的沸点の高い物質は粒子、ガス、両方で存在した。ホルムアルデヒドは沸点が非常に低く、蒸気圧が非常に高いのでガス状で存在し易いはずであるが、粒子中にも多く存在する。ホルムアルデヒドは、大きな付着係数を有する非常に可溶性の極性分子である<sup>6</sup>。したがって、気体形態および粒子形態の両方

で存在する可能性が高いことが考えられる。

メッシュタイプのアトマイザーを使用したとき、総化学物質(TGPM)発生量は470 mgであるのに対し、コイルタイプを使用したときは630 mgであり、メッシュタイプが0.75倍の値を示した。一方、二次生成化合物(熱分解物)の発生量は、全体的にメッシュタイプのアトマイザーを使用したときの方が多い。例えば、ホルムアルデヒドの場合、最大発生量はメッシュタイプのアトマイザーを使用したとき、ガス状物質は9100 µg/12puff、粒子状物質は2700 µg/12puff発生したが、コイルタイプを使用したときは、ガス状物質は2100 µg/12puff、粒子状物質は660 µg/12puff発生し、メッシュタイプの方がそれぞれ4.3倍、4.1倍高い値を示した。

また、アセトアルデヒドの場合、最大発生量はメッシュタイプのアトマイザーを使用したとき、ガス状物質は18000 µg/12puff発生したが、コイルタイプを使用したときは3000 µg/12puff発生し、メッシュタイプの方が6倍高い値を示した。

一次発生物質であるTGPMやニコチンなどはコイルタイプのアトマイザーを使用したときに多く発生し、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドのような熱分解による二次発生物質は、メッシュタイプのアトマイザーを使用したときの方が多く発生することが明らかになった。

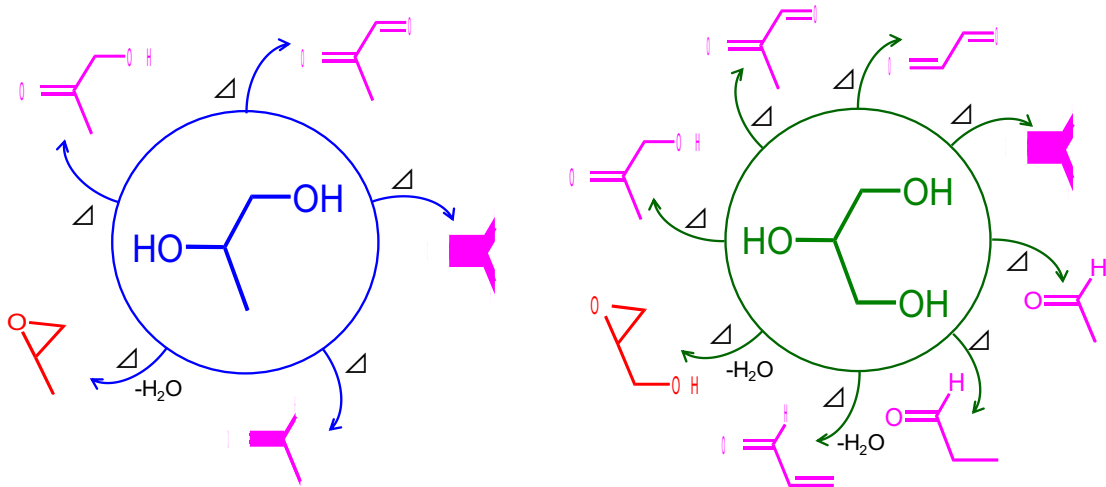


Fig. 8. Generation of oxides and carbonyls from propylene glycol and glycerol.

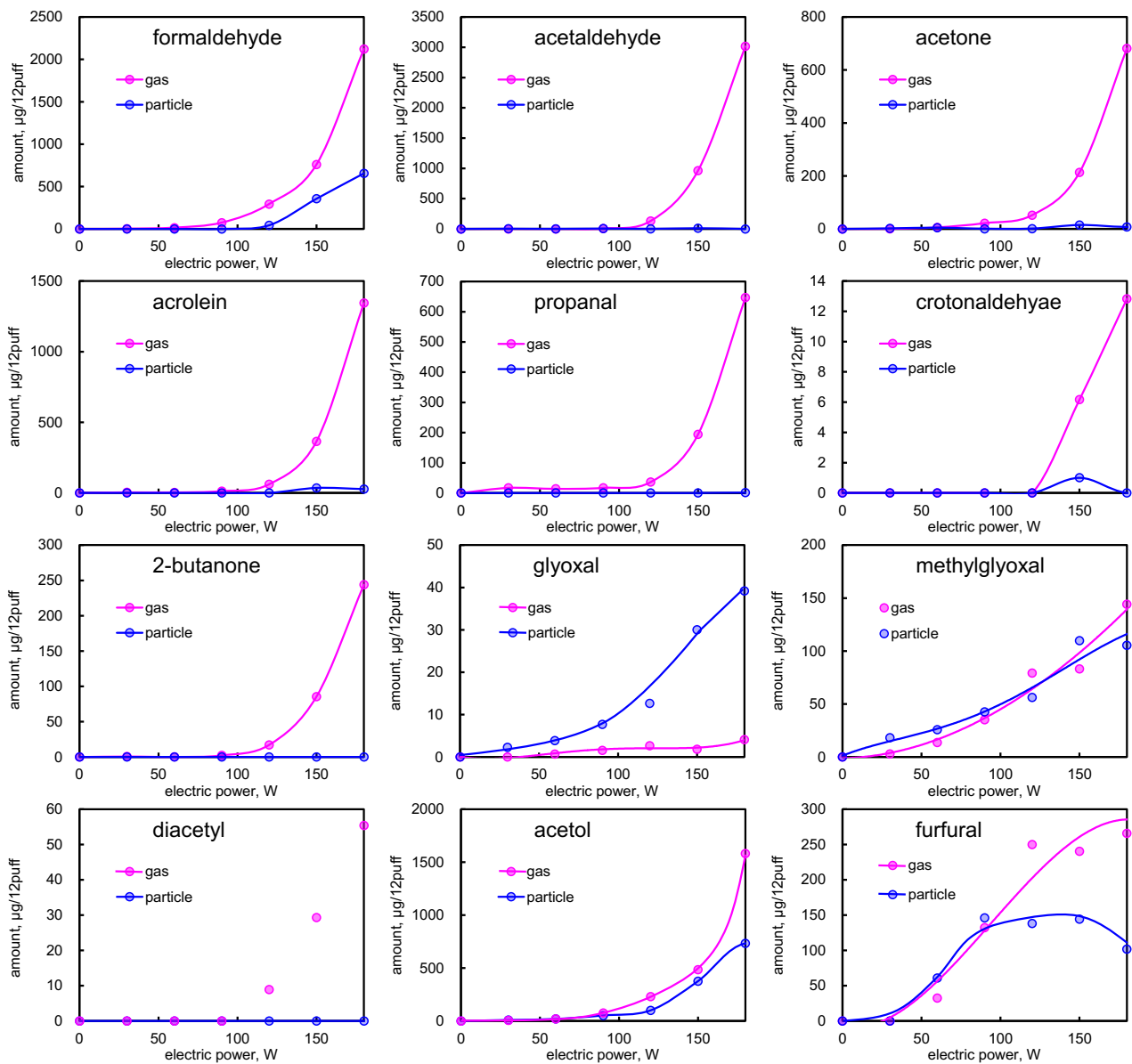


Fig. 9. Changes in amount of chemical compound generation from E-cigarette with electric power. Coil type atomizer was used.

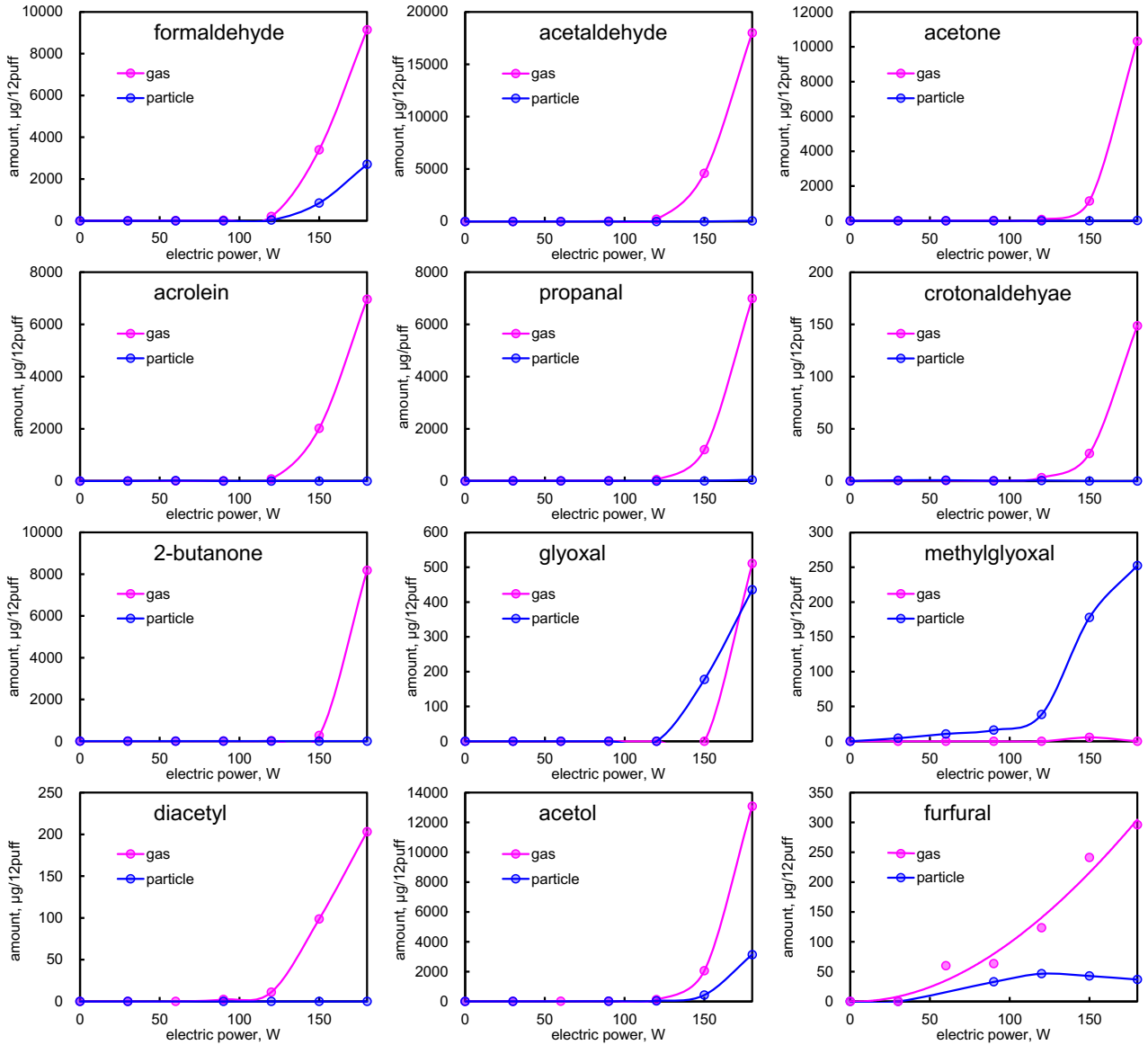


Fig. 10 Changes in amount of chemical compound generation from E-cigarette with electric power. Mesh type atomizer was used.

## E. まとめ

最近流行している爆炎型電子タバコに関して、熱と化学物質発生量の関係について検討を行った。

空焚き状態でも電子タバコを稼働させることは可能であるが、この時電熱線の温度は 1300℃に達し、アトマイザー内の空気温度も 1100℃を示した。また、電子タバコから発生する有害な熱分解物(二次生成物質)の発生量は、アトマイザーの形状によって大きく左右されることが明らかになった。

今回の実験で、ほとんどの電子タバコはメーカー推奨電力を超える高電力に設定することが可能であったり、E-リキッドが入っていない状態でも稼働したりするため、安全対策が必要である。

## 文献

1. Gilbert HA. *Patent US3200819 Smokeless non-tobacco cigarette*. 1965.
2. Centers for Disease Control (2019) Smoking & Tobacco Use, Outbreak of Lung Disease Associated with E-Cigarette Use, or Vaping. [https://www.cdc.gov/tobacco/basic\\_information/e-cigarettes/severe-lung-disease.html](https://www.cdc.gov/tobacco/basic_information/e-cigarettes/severe-lung-disease.html). Published 2019. Updated Posted September 12, 2019 at 6:15pm ET. Accessed August 24, 2019.
3. Illinois Department of Public Health (2019) Illinois Resident Experiencing Respiratory Illness After Vaping Dies. <http://www.dph.illinois.gov/news/illinois-resident-experiencing-respiratory-illness-after-vaping-dies>. Published 2019. Updated 23rd Aug, 2019. Accessed August 24, 2019.
4. Uchiyama S, Tomizawa T, Inaba Y, Kunugita N. Simultaneous determination of volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a sorbent cartridge followed by two-step elution. *J Chromatogr A*. 2013;1314(0):31-37.
5. Uchiyama S, Hayashida H, Izu R, Inaba Y, Nakagome H, Kunugita N. Determination of nicotine, tar, volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a glass filter and a sorbent cartridge followed by

the two-phase/one-pot elution method with carbon disulfide and methanol. *J Chromatogr A*. 2015;1426:48-55.

6. Odabasi M, Seyfioglu R. Phase partitioning of atmospheric formaldehyde in a suburban atmosphere. *Atmos Environ*. 2005;39(28):5149-5156.

## F. 本研究に関する研究発表

### 論文発表

Uchiyama, S.; Noguchi, M.; Sato, A.; Ishitsuka, M.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Determination of Thermal Decomposition Products Generated from E-cigarettes. *Chemical Research in Toxicology* 2020, 33, 576-583.

内山茂久, 榎田尚樹 電子タバコから発生する化学物質と健康影響 現代化学 2020, 3, 54-57.

内山茂久 加熱式タバコ, 電子タバコ等非燃焼式タバコから発生する化学物質の分析 ファルマシア 2020, 56, 729-732.