



Spektroskopie tabákového kouře

Vojtěch Pazdera¹, Michal Fousek¹, Martin Ferus^{2,3}, Kseniya Dryahina², Patrik Španěl², Violetta Shestivska³ a Svatopluk Civiš²

¹ Střední průmyslová škola sdělovací techniky, Panská 3, Praha 1

² Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, v. v. i., AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8 (e-mail: svatopluk.civis@jh-inst.cas.cz)

³ Fyzikální ústav, v. v. i., AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

Pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), hmotnostní detekce v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT-MS) a plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) bylo analyzováno složení cigaretového kouře, kouře z vodní dýmky a doutníku. Bylo kvalitativně porovnáno zastoupení jednotlivých komponent v závislosti na typu vzorku. Jsou diskutovány možnosti použitých analytických metod. Přehled konkrétních látek je doplněn fakty o jejich původu a škodlivém účinku.

Kouřením je podle medicínské definice nazývána inhalace [1] kouře zapáleného tabáku např. z dýmky, cigarety nebo doutníku. Někdy se tento pojem vztahuje i na inhalaci drog, jako je marihuana a její koncentrovaná forma hašiš nebo tzv. crack (kokain). Kuřákovu rostoucí chuť na tabákovou cigaretu způsobuje převážně vysoce návykový psychoaktivní alkaloid nikotin. Dochází ke vzniku závislosti, stavu, při němž je člověk nucen kouřit i přes znalost zdravotních následků. Ve své podstatě je závislost chronické onemocnění způsobené nejen zmíněným nikotinem, ale také chutí kouře a v některých případech se jedná pouze o společenský návyk. [2]

Již v 17. stol. bylo kouření označováno za zdraví škodlivé. Rakovino tvorné účinky cigaretového kouře jsou poprvé zmíněny v publikaci Benjamina Rushe z roku 1798. Autor spojuje cigaretový kouř s rakovinou rtů. Zejména v devatenáctém století a na počátku století dvacátého bylo kouření považováno za symbol určité společenské úrovně, ačkoliv bylo ve stejné době publikováno mnoho prací, které jej jednoznačně spojovaly s řadou nemocí. Např. Joel Shew jich ve své publikaci „Tobacco: Its History, Nature, and Effects on the Body and Mind“ vyjmenoval 87. Celou řadu historických faktů lze najít v přehledné publikaci Tobacco Risk Awareness Timeline [3]. Podle zprávy [4] Státního zdravotního ústavu v ČR kouří 29,2% populace (z toho jen 2,9% jsou nepravdivní kuřáci) a tento podíl se za posledních deset let téměř nezměnil. Podíl kuřáků mezi patnáctiletými však stoupl z 12,5% v roce 1997 na 19,6% v roce 2008.

Podle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny [5] (IARC) jsou cigaretový kouř i tabák považovány za prokázané karcinogeny (sk. 1 A – karcinogenní pro člověka [6]). Cigaretový kouř je považován za tzv. komplexní karcinogen, tedy směs více karcinogenních látek, jejichž účinek je různým způsobem vzájemně pro-

vázán. V cigaretovém kouři bylo zjištěno kolem čtyř tisíc chemikálií ve fázi plynné, kapalné i pevné:

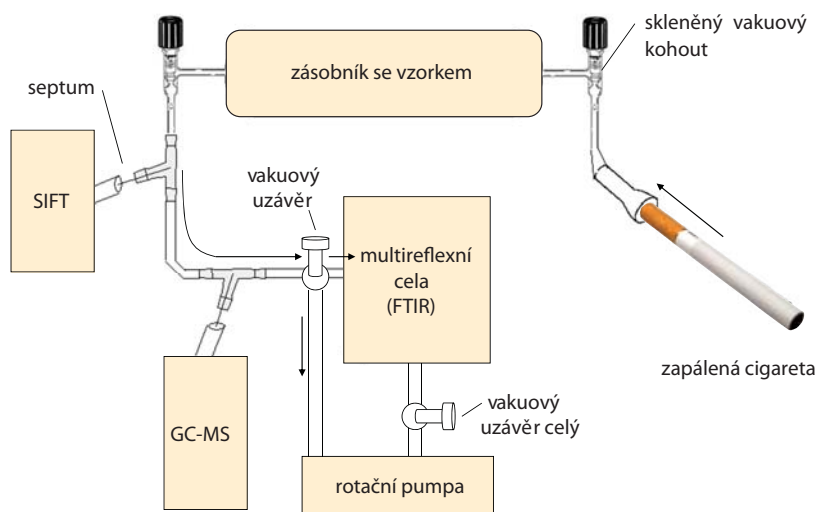
Kapalná fáze tvoří zhruba 1% objemu vdechnutého kouře. Nejdůležitější směs v kapalně fázi je dehet, velmi viskózní černohnědá kapalina, jež obsahuje kolem 600 převážně karcinogenních sloučenin. Jsou to např. polycyklické aromatické uhlovodíky (benzo[a]pyren) způsobující rakovinu jícnu, plic, slinivky, ledvin a močového měchýře, aromatické aminy vyvolávající rakovinu močového měchýře a anorganické sloučeniny (těžké kovy – např. kadmium, železo) způsobující rakovinu plic a kůže. Nejdůležitější dehtovou látkou je psychoaktivní nikotin.

Plynná fáze tvoří asi 91% a stejně jako kapalná složka kouře obsahuje promotory nádorů a látky toxické pro řasinky respiračního epitelu. Se vznikem rakoviny jsou nejčastěji spojovány nitrosaminy a formaldehyd. Mezi další toxické látky patří kyanovodík, acetaldehyd, oxid uhelnatý atd.

Pevná fáze tvoří 8% a je složena převážně ze sazí, na které jsou opět navázány pro dehet typické polycyklické aromatické uhlovodíky (benzo[a]pyren, 5-methylchrysen, naftalen atd.).

Historie kouření

Kouření tabáku se rozšířilo nejprve mezi americkými indiány, u nichž nebylo běžnou součástí každodenního života, ale bylo praktikováno během obřadů. Na rozdíl od dnešní praxe indiáni kouř nešlukovali. Evropa tabák poznala díky Kryštofu Kolumbovi a hlavně jeho námořníkům. Po jejich návratu z objevené Ameriky (duben roku 1493) představila Kolumbova posádka pěstování a používání tabáku ve Španělsku. Návyková látka v tabáku, nikotin, nese své jméno po Jeanu Nicotovi (1530–1600), francouzském vyslanci v Portugalsku. Ten tabák propagoval a přisuzoval mu zázračné léčivé schopnosti. Oblady z tabákových listů vyléčil vleklou migrénu sobě i francouzské královně.



Obr. 1 Aparatura pro odběr vzorku cigaretového kouře. Spektrometr SIFT byl napojen přes septum na vakuovou linku čerpanou pomocí rotační pumpy. Do linky byl nasáván kouř, jehož vzorek byl odebrán přes septum do spektrometru SIFT. Stejným způsobem byl pro analýzu GC-MS získán vzorek stříkačkou pro SPME. Pomocí zásobníku se vzorkem o objemu 5 l byla následně naplněna multireflexní cela spektrometru Bruker IFS 125.

Po několik století se kouření tabáku šířilo pomalu a zejména církev tento zlozvyk nesla nelibě. Roku 1624 vydal papež Urban VIII. bulu zakazující kouření v kostele. V Rusku bylo kouření dokonce trestáno např. useknutím nosu nebo rozseknutím horního rtu tak, aby už nesrostl a jeho majitel už nikdy nemohl pohodlně kouřit. Tyto tresty zrušil až car Petr Veliký, který byl sám náruživým kuřákem.

Vznik cigaret bývá spojován s turecko-egyptskou válkou. Egypťští dělostřelci dostali za odměnu po vítězné bitvě tabák, ale neměli jedinou dýmku. Jelikož běžnou praxí bylo balení střílného prachu do ruliček papíru, uplatnili své znalosti z bitvy a začali stejným způsobem balit tabák. Od egyptských vojáků se tento postup naučili vojáci turečtí a tento způsob kouření se začal rozšiřovat do celého světa [7]. Jako první začal ručně balené cigarety prodávat londýnský prodejce tabáku Philip Morris v roce 1847. V roce 1880 vynalezl James A. Bonsack stroj na výrobu cigaret, který dokázal vyrobit 200 cigaret za minutu. Kouření se stalo zcela běžnou věcí. Dnes mají stroje výkon přibližně 9 000 cigaret za minutu. Významný podíl na rozšíření cigaret měla i první světová válka, v níž dostávali vojáci všech armád přiděly na povzbuzení morálky.

Během 19. století se začaly objevovat vědecké práce prokazující škodlivost kouření – např. v roce 1859 francouzský lékař M. Buisson zjistil, že rakovinou dutiny ústní jsou prokazatelně postiženi zejména kuřáci dýmek. A. Ochsner a M. E. DeBakey [8] přišli v roce 1936 na to, že většinu jejich pacientů s bronchogenním karcinomem tvořili kuřáci. Výzkumy R. Pearla [9] publikované v roce 1938 ukázaly, že nekuřáci žijí v průměru déle než kuřáci. Ve stejné době se podařilo argentinskému vědci A. H. Roffoovi prokázat karcinogenní efekt zplodin kouření tím, že vyvolal rakovinu kůže u králíků, které potíral tabákovým dehtem [10]. Ve 30. letech dvacátého století bojoval proti kouření dokonce i Adolf Hitler. Zakázal reklamu na tabákové výrobky, kouření ve veřejných budovách, veřejné dopravě a osobám mladším osmnácti let kouření na veřejnosti. V nacistickém Německu bylo vypracováno množství prací, které dokazovaly škodlivost kouření. Odborná

veřejnost v ostatních zemích nicméně soudila, že věrohodnost těchto prací je nulová. Všeobecně uznávanými se staly až práce britských vědců z počátku 50. let [5].

NAŠE EXPERIMENTY S TABÁKOVÝM KOUŘEM

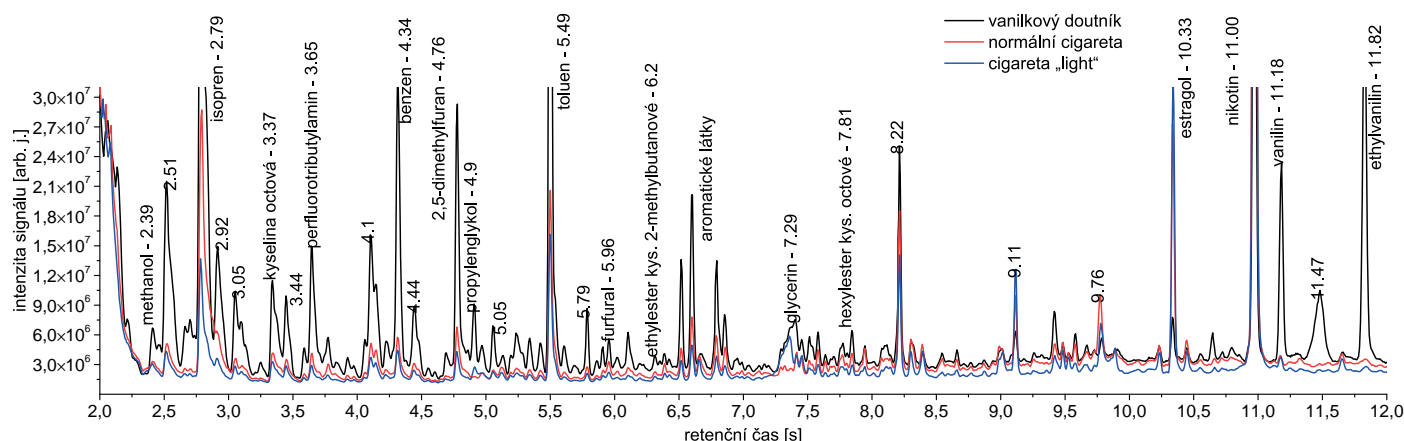
Pro analýzu cigaretového kouře, kouře doutníku a vodní dýmky byly v této práci použity tři typy přístrojů – infračervený spektrometr Bruker IFS 125 HR, hmotnostní spektrometr SIFT a plynový chromatograf s hmotnostní detekcí GC-MS. Cílem práce bylo porovnat možnosti uvedených metod při kvalitativní analýze složení komplexní směsi, jakou je cigaretový kouř. Analytické postupy pro cigaretový kouř jsou standardizovány např. v normách ISO 10315, ISO 4387:2000 a ISO 8454 zavedených v ČSN ISO 10315 (56 9507) Cigarety – Stanovení obsahu nikotinu v kouřových kondenzátech, kde je použita metoda plynové chromatografie a ČSN ISO 4387:2003 (56 9512) Cigarety – Stanovení dehtu za použití rutinního analytického nakuřovacího přístroje. Tato norma doporučuje použití nedisperzní infračervené spektrometrie.

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS)

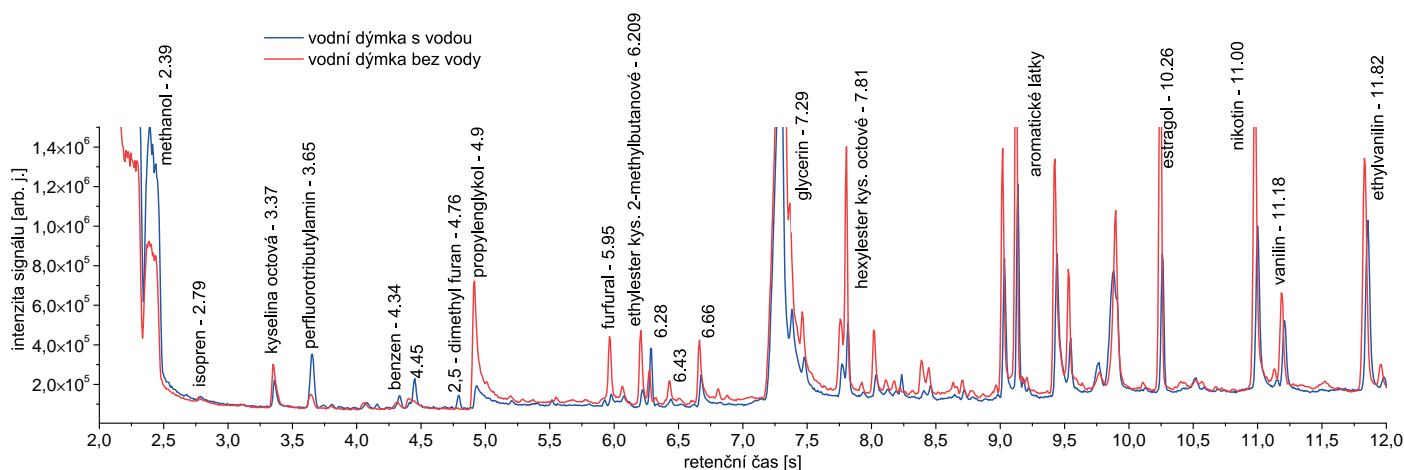
Plynový chromatograf (Finnigan Focus GC, ITQ 700, Thermo Electron Corp.) s hmotnostní detekcí (Xcalibur ion trap, Thermo Scientific) je komerčně dodávaným přístrojem. Odběr cigaretového kouře byl proveden plynovou stříkačkou a následně v objemu 0,2 ml vsříknut do prostoru injektoru vyhřívaného na 220 °C. Látky obsažené v analyzovaném kouři dále procházejí spolu s nosným plynem He chromatografickou kolonou, kde probíhá jejich rozdělení v čase (separace). Pro účely experimentu byla použita kapilární kolona (TR-1) o délce 30 m a průměru 0,25 mm. Kolona je naplněna vrstvou 100% dimethylpolysiloxanu (nepolární stacionární fáze) o tloušťce 1 μm. Pro nejúčinnější separaci byl použit teplotní režim postupného zahřátí kolony: iniciační teplota 38 °C byla udržována 1 minutu, dále ohřata na 210 °C rychlostí 20 °C/min, teplota 210 °C udržována 3 min. Plynová separace jednoho vzorku tak trvala 12,60 min. Po výstupu z kolony je analyt ionizován proudem elektronů o energii 70 eV a vstupuje do iontové pasti. Jednotlivé ionty pak podle poměru hmotnosti (15–400 m/z) a náboje iontovou past opouštějí a jsou analyzovány detektorem. Přístroj je používán na citlivou kvalitativní analýzu, pro identifikaci látek byla použita knihovna hmotnostních spekter NIST 2,0. Shoda hmotnostních spekter s knihovnou byla minimálně 75 %.

Hmotnostní spektrometrie v proudové trubici (SIFT-MS)

Princip metody SIFT-MS je shrnut v publikaci [11]. Jedná se o metodu hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty, která je založena na chemické ionizaci během přesně definovaného reakčního času a umožňuje tak přesné a citlivé stanovení stopových koncentrací látek přítomných ve vzduchu (v koncentracích 10^{-9} a větších). Hlavními částmi spektrometru je iontový zdroj, separátor a analyzátor. K analýze jsou použity prekurzorové ionty H_3O^+ , NO^+ a O_2^+ , které jsou generovány v mikrovláknovém výboji a požadovaný ion je vybrán pomocí kvadrupolového separátoru. V proudové trubici pak ion reaguje s analytem, který



Obr. 2 Chromatogramy jednotlivých typů kouře měřené pomocí chromatografie GC-MS.



Obr. 3 Chromatogramy jednotlivých typů kouře měřené pomocí chromatografie GC-MS.

vstupuje spolu s nosným plynem do spektrometru vyhřívanou kapilárou. Reakční produkty jsou separovány podle poměru m/z a zachyceny detektorem. Informace o kvantitě vzorku je získána na základě znalosti reakční rychlosti vybraného iontu s molekulami analytu.

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Spektrometrem s Fourierovou transformací Bruker IFS 125 HR lze měřit jak absorpční, tak emisní spektra s rozlišením až $0,002\text{ cm}^{-1}$, které odpovídá přirozené šířce spektrálních čar dané Dopplerovým jevem. Princip spektrometrie s Fourierovou transformací je shrnut v publikaci [12]. Základní součástí přístroje je Michelsonův interferometr s 2,5 m dlouhým tunelem pohyblivého zrcadla. V interferometru dochází k interferenci polychromatického záření vycházejícího ze zvoleného zdroje. Záření prochází multireflexní kyvetou s optickou dráhou 30 m a dopadá na detektor. Přístroj je schopen pokrýt rozsah od vzdáleného infračerveného záření až po UV oblast v závislosti na použitém dělič svazku, zdroji a detektoru. Pro měření v této práci byl použit globarový a tungstenový zdroj, HgCdTe (MCT) a InSb dusíkem chlazené polovodičové detektory a dělič svazku z pokoveného bromidu draselného. Měření bylo provedeno v oblasti mezi 600 cm^{-1} a $5\,500\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením $0,02\text{ cm}^{-1}$. Dosažení optimálního poměru signál/šum bylo provedeno 100 akumulací signálu. Doba měření jednoho vzorku byla 53 minut. Komerčně dodávaný software OPUS 5.0 byl použit k vyhodnocování absorpčních intenzit a ke srovnávání rotačně vibračních pásů jednotlivých komponent s vlastní databází spekter.

Odběr vzorku a vlastní spektrometrická měření

Vzorek kouře byl odebírán pomocí vakuové linky zobrazené na obr. 1. Cigareta, vodní dýmka a následně doutníky byly zasunuty do skleněné trubičky připojené k aparatuře vakuovou hadicí Tygon. Linka byla sčerpána rotační olejovou pumpou na 10^{-2} torr. Po otevření vakuového kohoutu byl kouř nasáván do linky, proud byl regulován pomocí ventilu pumpy. Přes septum byl kapilárou v průtoku odebírán vzorek pro analýzu SIFT-MS a pro GC-MS byl vzorek odebrán plynovou stříkáčkou (0,2 ml). Po analýze byl prostor skleněného zásobníku o objemu 5 l naplněn kouřem a vzorek byl expandován do multireflexní cely připojené ke spektrometru FTIR. Cela byla vyčerpána na tlak $6\text{--}10^{-3}$ torr. Tlak vzorku v cele po expanzi kouře ze zásobníku byl u normální cigarety 25 torr, cigarety „light“ 55 torr, doutníku 60 torr, vodní dýmky naplněné vodou 53 torr a kouře tabáku vodní dýmky bez vody 69 torr. Po té bylo zahájeno měření pomocí FTIR spektrometru.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Jako první analytická metoda byla zvolena plynová chromatografie s hmotnostní detekcí, neboť komerčně dodávané přístroje GC-MS disponují vysokou citlivostí a knihovnou hmotnostních spekter jednotlivých látek (NIST 2.0 library), která umožňuje kvantitativní identifikaci neznámých látek přítomných ve vzorku (screening). Chromatogramy cigaretového kouře spolu s kouřem z doutníku a dýmu z vodní dýmky s a bez vody ukazují obr. 2 a obr. 3. Souhrn látek identifikovaných pomocí

látka	vzorec	retenční čas	cigaretový kouř		doutník	dýmka s vodou	dýmka bez vody
			klasická cigareta	lehká cigareta			
methanol	CH ₃ OH	2,43			100 %	27 %	16 %
izopren	C ₅ H ₈	2,79	45 %	20 %	100 %		
kyselina octová	CH ₃ COOH	3,37	30 %	18 %	100 %	2 %	3 %
perfluorotributylamin	N(C ₄ F ₉) ₃	3,65	22 %	13 %	100 %	3 %	1 %
benzen	C ₆ H ₆	4,34	15 %	11 %	100 %		
2,5-dimethylfuran	C ₆ H ₈ O ₁	4,76	20 %	11 %	100 %		
propylenglykol	C ₃ H ₈ O ₂	4,9			100 %	2 %	9 %
toluen	C ₆ H ₆ CH ₃	5,49	21 %	17 %	100 %		
furfural	C ₅ H ₄ O ₂	5,96	50 %	28 %	100 %	3 %	9 %
kys. 2-methylbutanová	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,29			100 %	8 %	22 %
glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	7,29			100 %	35 %	49 %
hexylester k. octové	C ₈ H ₁₆ O ₃	7,81	6 %		100 %	9 %	27 %
estragol	C ₁₀ H ₁₂ O	10,26	82 %	99 %	100 %	3 %	7 %
nikotin	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	11	98 %	100 %	50 %	1 %	1 %
vanilin	C ₈ H ₈ O ₃	11,21			100 %	2 %	3 %
ethylvanilin	C ₉ H ₁₀ O ₃	11,81			100 %	3 %	4 %

Tab. 1 Přehled látek detekovaných pomocí spektrometru GC-MS. Výška chromatografického píku v daném vzorku je pro každou molekulu vyjádřena procentuálně vzhledem ke své maximální hodnotě, které bylo s výjimkou nikotinu dosaženo vždy ve vzorku kouře z doutníku.

látka	vzorec	M	H ₃ O ⁺ detekce na pozici m/z				NO ⁺ detekce na pozici m/z			O ₂ ⁺ detekce na pozici m/z		klasická cigareta	doutník	dýmka s vodou	dýmka bez vody
methanol	CH ₃ OH	32	33	51	69	31	15		32		X	X	X	X	
isopren	C ₅ H ₈	68	69			68			68	67	X	X	X	X	
kys. octová	CH ₃ COOH	60	61	43		90			60		X	X	X	X	
benzen	C ₆ H ₆	78	79			78			78		X	X	X	X	
toluen	C ₆ H ₆ CH ₃	93	94			93			93		X	X			
furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	97						96		X	X	X	X	
kys. 2-methylbutanová	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	103			132			102		X	X	X	X	
glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	92	95	41					92			X	X	X	
hexylester kys. octové	C ₈ H ₁₆ O ₃	144	145	163	181				144		X	X	X	X	
estragol	C ₁₀ H ₁₂ O	148	149			148			148			X	X	X	
nikotin	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	162	163			162			162		X	X	X	X	
vanilin	C ₈ H ₈ O ₃	152	153			152			152		X	X	X	X	
ethyl vanilin	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	167						166		X	X	X	X	
kyanovodík	HCN	27	28						27		X	X	X	X	
amoniak	NH ₃	17	18	36	54				17		X	X	X	X	
fenol	C ₆ H ₆ OH	94	95	113	131	93			94		X	X	X	X	
formaldehyd	HCHO	30	31	49	67	29			30			X		X	
aceton	(CH ₃) ₂ CO	58	59	77		41	88	58	58	43	X	X	X	X	
acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	44	45	63	81	43			44		X	X	X	X	
acetonitril	CH ₃ CN	41	42			41			41		X	X		X	
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46	47	65	83	45	29		46		X	X	X	X	
propanol	C ₃ H ₈ O	60	61	43					60		X	X	X	X	
oxid dusičitý	NO ₂	46	47								X	X	X	X	
oxid uhličitý	CO ₂	44	63								X	X	X	X	
propylenglykol	C ₃ H ₈ O ₂	76	77								X	X	X	X	
ethylester kys. butanové	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	131									X	X	X	

Tab. 2 Přehled sloučenin detekovaných pomocí metody SIFT-MS (označeno křížkem).

hmotnostní knihovny ukazuje tab. 1. Ačkoliv cílem práce nebyla kvantitativní analýza, intenzita signálu chromatografického píku dovoluje srovnání zastoupení jednotlivých komponent ve vzorcích. Chromatogram vanilkového doutníku ukazuje, že všechny identifikované látky kromě estragolu a také nikotinu jsou v jeho kouři přítomny ve vyšších koncentracích než v kouři obou typů cigaret. Obsah nikotinu v normální cigaretě a cigaretě „light“ je oproti očekávání na základě stejné intenzity jeho chromatografického píku srovnatelný. Obsah ostatních komponent je maximálně o třetinu nižší u cigarety „light“, pouze v případě izoprenu dosahuje 2× menší hodnoty.

Kouř byl metodou SIFT analyzován za použití všech tří typů iontů a na základě shody mezi jednotlivými reakčními produkty byly identifikovány látky shrnuté v tabulce 2. Obr. 4 ukazuje hmotnostní spektrum reakčních produktů iontu H₃O⁺. SIFT-MS je používána pro měření stopových koncentrací těkavých látek. Z přehledu sloučenin vidíme, že díky vysoké citlivosti metody SIFT (ppb) byl zaznamenán pozitivní výsledek v případě celé řady látek, které pomocí GC-MS detekovány nebyly. Jak je vidět z obr. 4, řada látek je pomocí této metody detekovatelná již v nezapáleném vzorku tabáku. Jedná se o látky jako např. methanol, ethanol, kyselinu octovou, vanilin či estragon. Po zapálení byly identifikovány typické produkty spalovacích procesů jako kyanovodík, acetaldehyd, acetonitril, izopren, organické kyanidy, formaldehyd nebo fenol.

Souhrn látek detekovaných pomocí FTIR spektrometrie podává tab. 3 a spektra jednotlivých vzorků jsou zobrazena na obr. 5 až 9. V tab. 3 je podíl absorpční intenzity těchto pásu jednotlivých detekovaných specií vyjádřen v procentech. Vzorek kouře z doutníku obsahoval až na aceton a kyanovodík největší koncentrace látek, oproti tomu spektra normální cigarety a cigarety „light“ byla odlišná jen málo. Z jedné cigarety „light“ bylo získáno asi dvojnásobné množství spalin než z normální cigarety (25, resp. 55 torr). Ve shodě s GC-MS a SIFT-MS byly pomocí FTIR spektrometrie v kouři z vodní dýmky nalezeny nižší koncentrace všech látek a z tab. 3 je patrné, že i použití vody ve vodní dýmce vede k redukci jejich zastoupení. Největší pokles lze zaznamenat u methanolu, kyanovodíku a oxidu dusnatého. Sníženo je také zastoupení nepolárních látek jako methan, ethan a ethylen.

Charakteristika látek nalezených v tabákovém kouři

V následujícím výčtu jsou shrnuty charakteristiky látek nalezených v cigaretovém kouři, jejich vznik a význam pro jeho toxicitu.

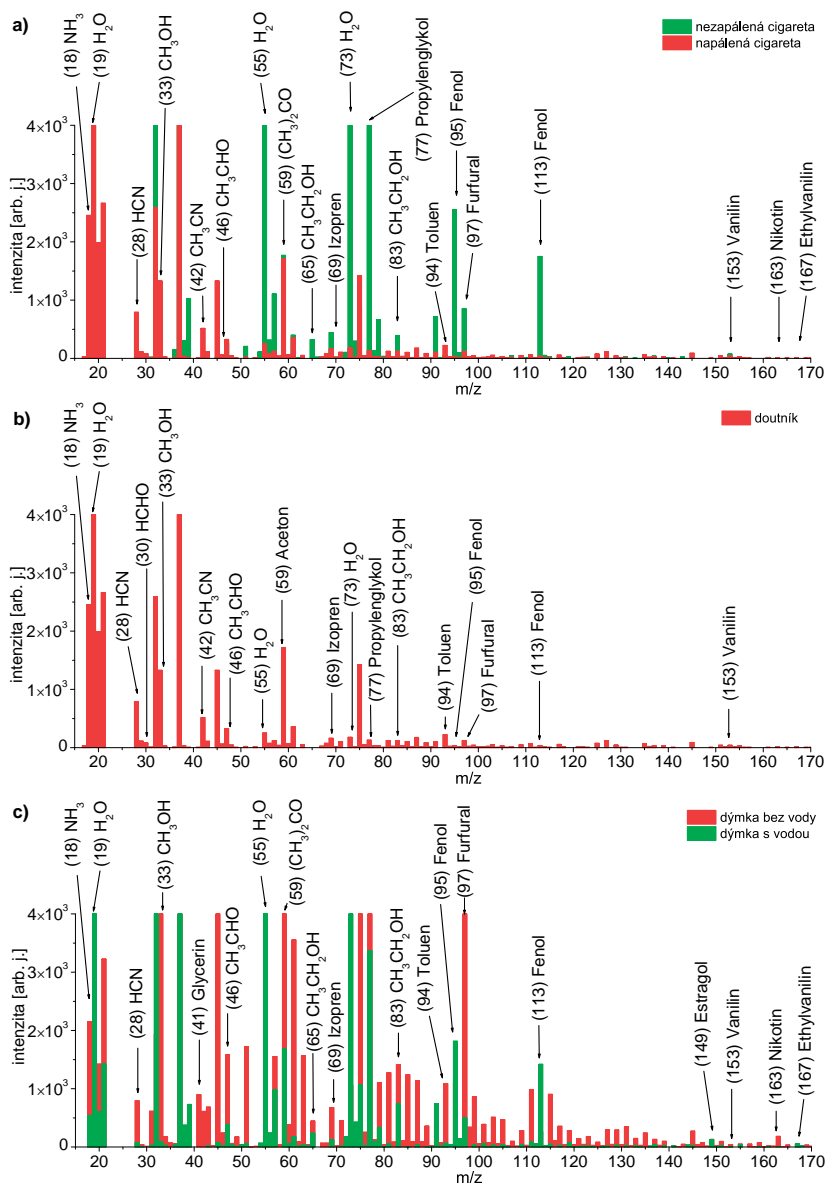
Methanol je běžně přítomen v listech, odpařuje se z nich a je jednou z nejběžnějších těkavých organických látek emitovaných rostlinami [13]. Vzniká demethylací pektinu v rostlinných buňkách. Další alkoholy jako **propanol** a **ethanol** vznikají při fermentaci tabáku [14]. Zdrojem methanolu v kouři je rovněž spalovací proces sám [15], stejně jako v případě **izoprenu** běžně emitovaného rostlinami. Izopren patří mezi typické karcinogeny v tabákovém kouři [16].

Toluen je látka obsažená v cigaretovém dehtu. Má dráždivé účinky na oči a dýchací cesty. Akutní toxicita je však relativně nízká (LC₅₀ 8800 ppm) [17] a z tohoto hlediska jej nelze řadit mezi látky výrazně zodpovědné za toxicitu cigaretového kouře.

Vanilin a ethylvanilin jsou aromatické chuťové látky běžně používané v potravinářství. Jejich přítomnost souvisí s aromatizací tabáku v doutníku, neboť byl použit aromatizovaný „vanilkový“ doutník. Stejným způsobem byl aromatizován také tabák do vodní dýmky. V cigaretovém kouři se vzhledem k absenci aroma vanilin nevyskytuje. Aromatickou látkou přidávanou do tabáku při jeho výrobě je také hexylester kyseliny octové [18]. Estragol je běžně přítomen v tabáku, stejně jako v jiných rostlinách, jako jsou borovice, pelyněk, fenykl, bazalka a anýz. Používá se také jako potravinové aditivum k dochucování. Podle zprávy Evropské komise pro léčivé bylinné produkty [19] (HPMC) při Evropské lékařské agentuře (EMA) je podezřelým karcinogenem, a proto se doporučuje omezit jeho konzumaci. Z tohoto hlediska jej lze řadit mezi karcinogenní složky cigaretového kouře, ačkoliv jde o molekulu běžně přítomnou v rostlinách.

2,5-dimethylfuran je považován za látku, která je charakteristická pro tabákový kouř a může sloužit jako ukazatel přítomnosti tabákového kouře ve vzduchu [20].

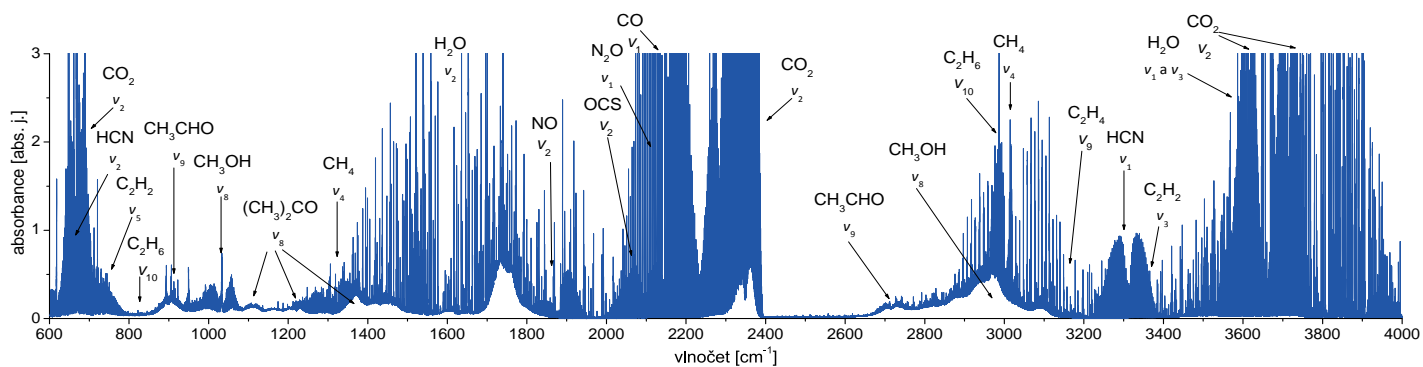
Přítomnost 2,5-dimethylfuranu v krvi je považována za biomarker expozice cigaretovému kouři. Vzniká oxidací sacharidů. Cukry jsou přidávány do tabáku jako zdroj karamelové vůně, která může lákat ke kouření zejména mladé potenciální kuřáky. Přídavek cukru také zlepšuje chuť tabáku, dodává mu správnou vlhkost a organické kyseliny produkované spalováním



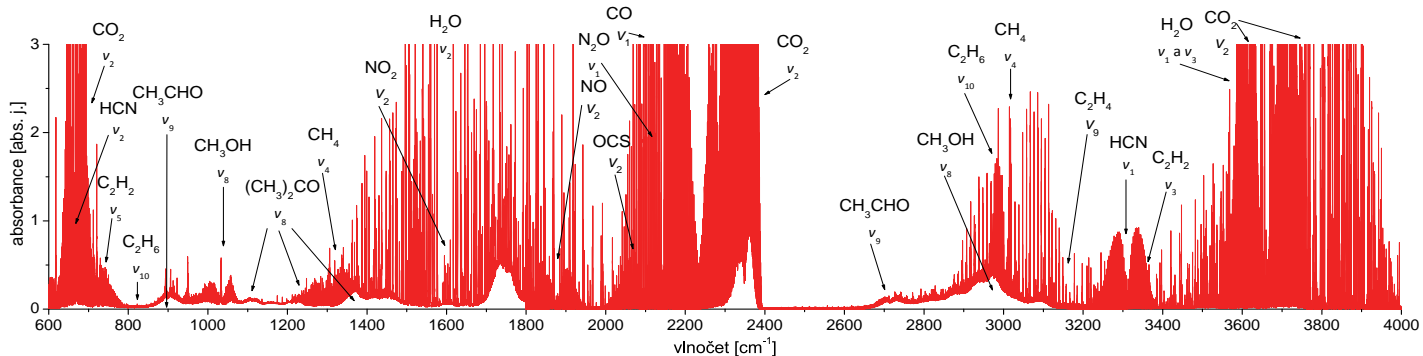
Obr. 4 Hmotnostní spektrum SIFT reakčních produktů s iontem H₃O⁺ v případě (a) kouře cigarety, (b) kouře doutníku a (c) vodní dýmky bez vody a s vodou.

látko	vzorec	vlnočet pásu (cm ⁻¹)	přiřazení	cigaretový kouř		doutník	dýmka s vodou	dýmka bez vody
				klasická cigareta	lehká cigareta			
oxid uhličitý	CO ₂	668	v2	80 %	88 %	100 %	81 %	50 %
kyanovodík	HCN	712	v2	95 %	100 %	48 %	9 %	6 %
acetylen	C ₂ H ₂	729	v5	62 %	66 %	100 %		
methanol	CH ₃ OH	1033	v8	83 %	68 %	100 %	2 %	2 %
amoniak	NH ₃	967	v2			100 %		1 %
oxid dusný	NO	1875	v1	58 %	53 %	100 %	5 %	1 %
sulfid karbonylu	OCS	2062	v1	78 %	71 %	100 %	9 %	
oxid uhelnatý	CO	2143	v1	47 %	53 %	100 %	46 %	68 %
oxid dusný	N ₂ O	2223	v1	27 %	20 %	100 %	3 %	2 %
methan	CH ₄	3019	v3	59 %	65 %	100 %	39 %	59 %
ethan	C ₂ H ₆	2985	v10	69 %	74 %	100 %	34 %	56 %
ethylen	C ₂ H ₄	3105	v9	68 %	47 %	100 %	6 %	11 %
aceton	CH ₃ COCH ₃	1731	v3	100 %	81 %	77 %		
acetaldehyd	CH ₃ CHO	919	v9	100 %	85 %	100 %		23 %

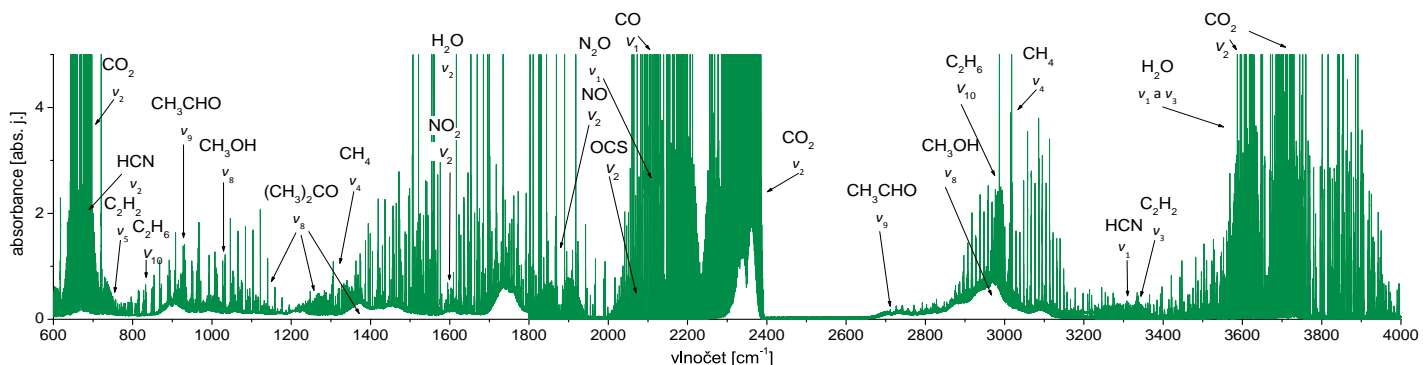
Tab. 3 Přehled látek detekovaných pomocí FTIR spektrometrie. Integrální absorpce jednotlivých molekul je vyjádřena procentuálně vzhledem ke své maximální hodnotě. Té bylo dosaženo s výjimkou kyanovodíku a acetonu ve vzorku kouře doutníku.



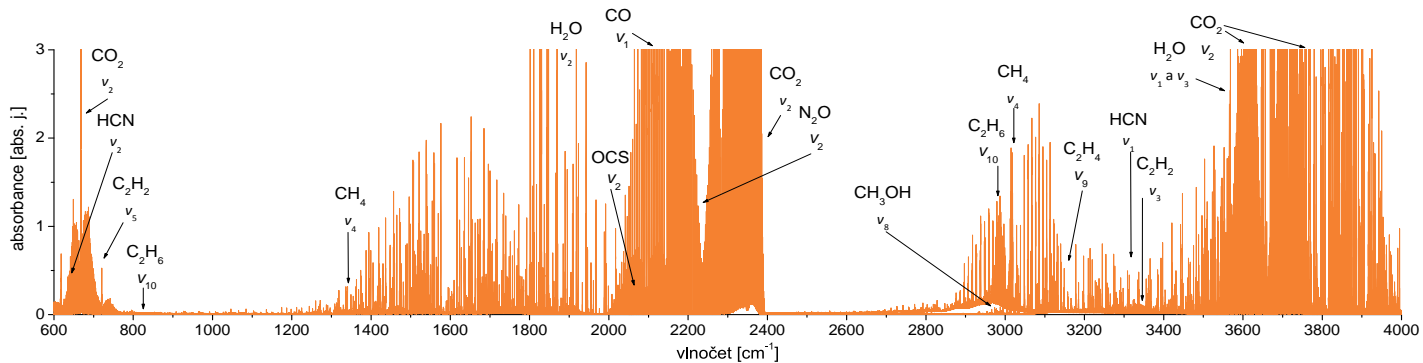
Obr. 5 Infračervené absorpční spektrum kouře normální cigarety. Tlak vzorku v absorpční cele byl 25 Torr.



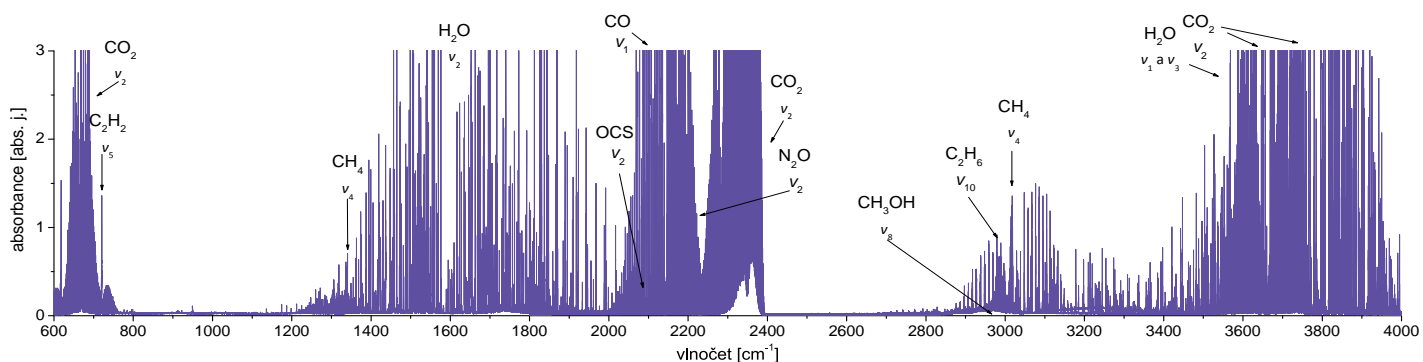
Obr. 6 Infračervené absorpční spektrum kouře lehké cigarety. Tlak vzorku v absorpční cele byl 55 Torr.



Obr. 7 Infračervené absorpční spektrum kouře doutníku. Tlak vzorku v absorpční cele byl 60 Torr.



Obr. 8 Infračervené absorpční spektrum kouře vodní dýmky bez vody. Tlak vzorku v absorpční cele byl 69 Torr.



Obr. 9 Infračervené absorpční spektrum kouře vodní dýmky s vodou. Tlak vzorku v absorpční cele byl 53 Torr.

cukrů neutralizují hořký zápach. 2,5-dimethylfuran je látka toxická pro vlasové buňky dýchacího epitelu.

Glycerin se přidává do tabáku pro vodní dýmku, aby bylo zamezeno jeho vysychání a udržena správná vlhkost [21] tak, aby tabák ihned neshořel při kontaktu se zapáleným uhlím. Také **propylenglykol** se přidává do tabáku jako zvlhčující látka. Americký úřad FDA (Ústav pro kontrolu potravin a léčiv) označuje propylenglykol jako nebezpečné potravinové aditivum [22] vzhledem k podezření na možný negativní vliv na játra, centrální nervovou soustavu a srdce.

Furfural je obsažen v dřevinách, dále také v ovoci, zelenině nebo ve víně, kam se dostává z dřevěných sudů, ve kterých se víno skladuje. Vzniká také spalováním cukrů přítomných v listech tabáku [23], stejně jako další oxo-sloučeniny, např. karcinogenní **formaldehyd** [24], relativně neškodný **aceton** nebo **acetaldehyd** [25] vyskytující se také v ovoci a kávě. Předpokládá se, že acetaldehyd, který tvoří významnou složku tabákového kouře, má synergický efekt k účinkům nikotinu [26].

Panuje obecný předpoklad, že sloučeniny **amoniaku** jsou záměrně přidávány do tabáku, aby alkalizovaly cigaretový kouř, čímž dochází k snadnějšímu vstřebávání nikotinu plicní tkání [27]. Navzdory této skutečnosti byl amoniak detekován pouze v kouři z doutníku. Nasycený roztok amoniaku se přidává také jako aromatická látka, jeho přítomnost [21] v doutníku patrně souvisí s jeho aromatizací.

Vysoce toxický **kyanovodík** je typickou složkou cigaretového kouře a spolu s **acetonitrilem** vzniká termolýzou aminokyselin [28]. Další dusíkatou látkou je biogenní **dimethylamin**, který však není sám o sobě toxický, předpokládá se však, že reakcí s oxidy dusíku mohou vznikat z aminů příslušné nitrosaminy, které jsou karcinogenní.

Oxid uhelnatý vzniká nedokonalým spalováním uhlíkatých látek obsažených v tabáku a cigaretovém papírku. Jedná se o jedovatou sloučeninu silně se vážající na hemoglobin. Kromě těchto akutních účinků je

znám jeho negativní vliv na kardiovaskulární systém, ke kterému dochází při dlouhodobé expozici vlivem pasivního i aktivního kouření [29, 30]. Dalšími látkami s typickým vznikem během spalování jsou methan, acetylen, ethylen, ethan a lze je detekovat běžně ve spalínách řady materiálů [12].

Benzen je IARC klasifikován jako karcinogen skupiny 1, způsobuje leukémii, rakovinu plic, poškozují imunitní systém a centrální nervovou soustavu [31]. Vzniká spalováním uhlíkatých látek, například trimerizací acetylenu za zvýšené teploty a tlaku [32].

Kyselina methylbutanová se přirozeně vyskytuje v rostlinách, a proto je obsažena v tabáku [33] stejně jako kyselina octová, která může rovněž vznikat rozpadem jejího hexylesteru, který je tabákovým aditivem [18].

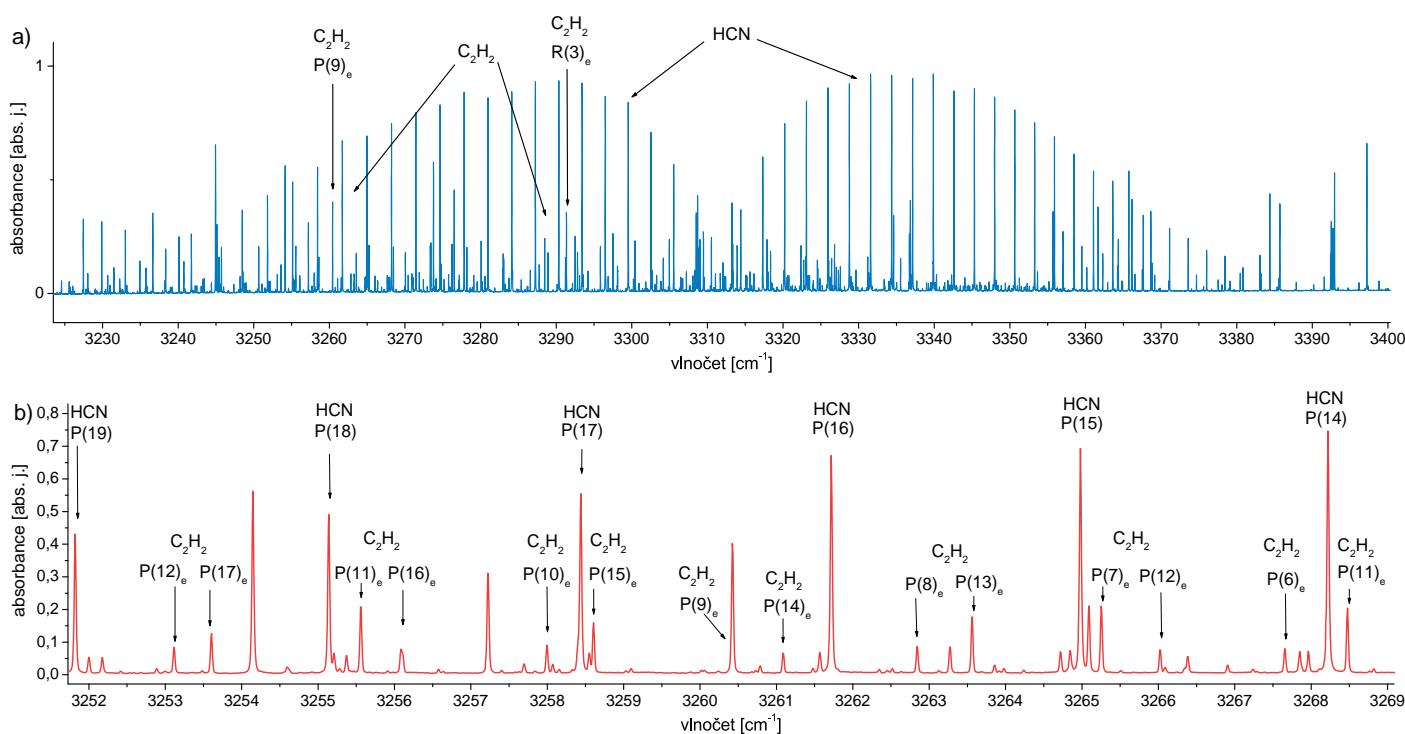
Za návykovost cigaret je zodpovědný toxický tekutý alkaloid **nikotin**. Jak již bylo uvedeno výše, účinky nikotinu v tabákovém kouři zvyšuje výrazně zastoupení acetaldehyd [23]. Nikotin zlepšuje koordinaci, pracovní paměť, pozornost a dlouhodobé vizuální vnímání. Příjemné pocity, které se při kouření dostávají, jsou způsobeny především zvýšením krevního tlaku, zrychlením srdečního tepu a sekrecí hormonů jako endorfin a MSH (melanocyt-stimulating hormone). Působení nikotinu plyne z podobnosti s nervovým přenašečem acetylcholinem. Nikotin také uvolňuje glykogen, čímž zvyšuje hladinu cukru v krvi.

Specifika použitých analytických metod

Použití zmíněných analytických metod na stejný typ vzorku, který je složitou směsí chemických látek různých vlastností, ukazuje, že žádná ze tří analytických metod není vhodná pro naprosto univerzální citlivou detekci všech komponent kouře zkoumaných tabákových výrobků.

Jako naprosto univerzální metoda pro detekci hlavních složek plynné fáze je vhodná infračervená spektrometrie s vysokým rozlišením, které je výhodné zejména v případě překrytí dvou pásů různých látek, jako

» citace «



Obr. 10 a) Výřez spektra normální cigarety s překrývajícími se pásy HCN a C₂H₂. b) Díky vysokému rozlišení (0,02 cm⁻¹) lze linie obou látek vzájemně separovat.

» citace «

je tomu např. v případě acetyleny a kyanovodíku v oblasti kolem $3\ 300\text{ cm}^{-1}$. Jednotlivé linie lze pak vzájemně separovat, jak je patrné z obr. 10. Díky spojení spektrometru s multi-reflexní celou o optické dráze 30 m bylo dosaženo vyšší citlivosti. V základním uspořádání jsou spektrometry Bruker vybaveny pouze evakuovaným prostorem pro kyvetu s optickou dráhou do 30 cm. Kvantitativní stanovení nicméně vyžaduje kalibrovat přístroj v širokém koncentračním rozsahu pro každou

látky	GC-MS	SIFT-MS	FTIR
methanol	X	X	X
isopren	X	X	
kys. octová	X	X	
benzen	X	X	
toluen	X	X	
furfural	X	X	
k. 2-methylbutanová	X	X	
glycerin	X	X	
hexylester kys. octové	X	X	
estragol	X	X	
nikotin	X	X	
vanilin	X	X	
ethylvanilin	X	X	
kyanovodík		X	X
amoniak		X	X
fenol		X	
formaldehyd		X	X
aceton		X	X
acetaldehyd		X	X
acetonitril		X	
ethanol		X	
pyridin		X	
propanol		X	
dimethylamin		X	
oxid dusnatý		X	X
oxid dusičitý		X	X
oxid uhličitý		X	X
propylenglykol		X	
ethylester k. butanové		X	
2,5-dimethylfuran	X		
perfluorotributylamin	X		
propylenglykol	X	X	
methan			X
oxid uhelnatý			X
acetylen			X
ethan			X
ethylen			X
sulfid karbonylu			X
oxid dusný			X

Tab. 4 Přehled látek detekovaných pomocí tří použitých technik – plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS), hmotnostní spektroskopie v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT-MS) a infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR).

látku zvlášť. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) byla použita v řadě prací zabývajících se složením cigaretového kouře (nejnověji např. [34,35,36]). Detekovány byly stejné látky, jaké byly nalezeny při tomto měření.

Další univerzální a citlivou metodou je plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS), která je nejběžněji používána pro zkoumání složení cigaretového kouře (např. [37]), obzvláště ve spojení s mikroextrakcí na pevnou fázi k detekci těkavých látek (VOC) [38]. Tato metoda dovoluje zjištění řady molekul, které jsou pomocí infračervené spektrometrie obtížně měřitelné vzhledem k nízké koncentraci, ale také nerozlišitelnosti pásů vlivem hmotnosti molekuly. Detekovatelnost jednotlivých komponent je dána také vazbou na mikroextrakční karbonové vlákno. Na rozdíl od FTIR spektrometrie byly detekovány těžší těkavé organické molekuly. Hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT) má řadu aplikací v oblasti citlivé detekce velkého množství látek. V poslední době nalézá uplatnění při detekci stopových koncentrací biomarkerů některých nemocí přítomných v dechu. V dechu kuřáků byly rovněž metodou SIFT analyzovány některé těkavé látky [39]. Pomocí této metody byla zjištěna široká paleta různých specií od lehkých molekul až po těkavé látky vyšší molekulové hmotnosti. Nevýhodou metody je nedetekovatelnost takových látek, které nereagují s vybranými ionty. Seznam těchto molekul se nicméně omezuje pouze na N_2 , O_2 , CO_2 , CO , H_2 , malé alifatické uhlovodíky do C4.

Shrnutí všech látek nalezených pomocí použitých metod poskytuje tab. 4.

Celkové srovnání složení jednotlivých typů kouře

Porovnáním intenzity signálu jednotlivých komponent cigaretového kouře v přístroji GC-MS a FTIR bylo zjištěno, že největší koncentrace látek se nalézají v doutníku. Výjimku tvoří pouze nikotin.

Koncentrační zastoupení jednotlivých komponent kouře z normální cigarety a cigarety „light“ bylo odlišné v obsahu některých těkavých látek. Největší redukce bylo dosaženo v případě izoprenu, 2,5-dimethylfuranu a furfuralu. Zastoupení nikotinu je navzdory tvrzení výrobce srovnatelné. Metodou FTIR však bylo zjištěno, že obsah některých látek v obou typech kouře je zhruba stejný, jedná se zejména o škodliviny jako oxid uhelnatý nebo kyanovodík. To je ve shodě např. s výsledky Bacsika a kol [35]. Kouř vodní dýmky s vodou a bez vody má lehce odlišné složení. Použití vody redukuje koncentraci řady látek, nicméně dým vodní dýmky ve srovnání s cigaretami a doutníkem obsahuje celkově menší koncentrace většiny složek s výjimkou ethanu, methanu, oxidu uhelnatého a uhličitého.

ZÁVĚR

Vzhledem k zastoupení jednotlivých složek kouře doutníku, cigaret a vodní dýmky lze konstatovat, že doutník až na poloviční obsah nikotinu ve srovnání s cigaretami obsahuje největší koncentrace všech detekovaných molekul. Přitom zastoupení škodlivin, jako jsou izopren, benzen, oxid uhelnatý nebo oxidy dusíku, je zhruba dvojnásobné. Kouř vodní dýmky obsahuje ve srovnání s cigaretami menší koncentrace většiny

komponent, přičemž použití vody koncentrace většiny látek redukuje.

Jednotlivé analytické metody jsou citlivé na odlišné skupiny látek. Lehké těkavé molekuly jsou dobře detekovatelné infračervenou spektrometrií, přičemž použití multireflexní cely zvyšuje citlivost. Těžší těkavé látky (100–150 m/z) jsou dobře viditelné, detekované pomocí GC-MS. Metoda SIFT vyniká vysokou citlivostí, je používána pro měření stopových koncentrací těkavých látek a umožňuje kvantitativně detekovat řadu těkavých organických látek bez nutnosti průběžné kalibrace. SIFT-MS detekce je ovšem omezena těkavostí látek a jejich schopností reagovat s prekurzorovými ionty – například H₂, CO, CO₂, O₂, malé alifatické uhlovodíky do C₄. Detekční limit pro NO je zhoršený v důsledku reakcí probíhajících v proudové trubici na 100 ppb.

Publikace vznikla v rámci studentského projektu Vojtěcha Pazdery a Michala Fouska při zpracovávání závěrečné maturitní práce v Oddělení chemické fyziky na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského za podpory projektu Tři nástroje (projekt MŠMT-NPV II č. 2E08038) a částečné podpory GAČR (projekt č. 202/09/0800), GAAV (projekt č. IAA400400705).

LITERATURA

[1] *Smoking definition*. Dostupné z WWW: <http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/smoking>, staženo 21. 11. 2010.

[2] *Klady kuřáctví, pozitivita kouření*. Dostupné z WWW: http://www.kurakovaplice.cz/koureni_cigaret/kurak-a-koureni/klady-koureni.html, staženo 19. 11. 2010.

[3] *Brown Williamson Tobago*. Dostupné z WWW: <http://www.cigarette.com/images/timeline.pdf>, staženo 9. 2. 2011.

[4] *Zprávy SZÚ*. Dostupné z WWW: <http://www.szu.cz/uploads/documents/czpzp/zavislosti/koureni/Zprava2009DEF.pdf>, staženo 2. 2. 2011.

[5] *Standard IARC classification*. Dostupné z WWW: <http://www.greenfacts.org/glossary/ghi/iarc-classification.htm>, staženo 17. 11. 2010.

[6] *Carcinogenic to humans*. Dostupné z WWW: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr01.php>, staženo 19. 11. 2010.

[7] *Kouření a zdraví*. Dostupné z URL: <http://www.zdn.cz/clanek/postgradualni-medicina-priloha/koureni-a-zdravi-172604>, staženo 21. 11. 2010.

[8] A. Ochsner, M.E. DeBaKey: *Arch Surg* **42**, 209 (1941).

[9] R. Pearl: *Science* **4**, 77 (1938).

[10] A. H. Roffo: *Z. Krebsforsch.* **49**, 588 (1939).

[11] D. Smith, P. Španěl: *Mass Spectrom. Rev.* **24**, 661 (2005).

[12] M. Ferus, S. Civiš: *Čs. čas. fyz.* **58**, 157 (2008).

[13] R. Fall, A. A. Benson: *Trends Plant Sci.* **9**, 296 (1996).

[14] *Propanol*. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/1-propanol>, staženo 2. 2. 2011.

[15] R. Holzinger, C. Warneke, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger, D. H. Sharffe, G. Schade, P. J. Crutzen: *Geophys. Res. Lett.* **8**, 1161 (1999).

[16] S. S. Hecht: *J. Nat. Canc. Inst.* **41**, 1194 (1999).

[17] *Toluen*. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Toluen>, staženo 21. 11. 2010.

[18] *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke by Alan Rodgman, Thomas A. Perfetti*. Dostupné z WWW:

KQE&hl=en&ei=07EWTLCGII-YOJ3h0PoK&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CBIQ6AEwA-A#v=onepage&q=hexyl%20ester%20acetic%20acid%20tobacco%20smoke&f=false, staženo 18. 11. 2010.

[19] *Committee on herbal medical product*. Dostupné z WWW: <http://www.ema.europa.eu/pdfs/human/hmpc/13721205en.pdf>, staženo 26. 11. 2010.

[20] *VOC and Particulate Emissions from Commercial Cigarettes: Anylysis of 2,5-DMF as an ETS Tracer*. Dostupné z WWW: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es072062w?cookieSet=1>, staženo 21. 11. 2010.

[21] C. Merckel, F. Pragst: *J. Verbr. Lebensm.* **2**, 287 (2007).

[22] *Co je propylenglykol?* Dostupné z WWW: <http://www.gamuccishop.cz/dotazy19-co-je-propylenglykol.html>, staženo 22. 11. 2010.

[23] R. Talhout, A. Opperhuizen, J. G. C. van Amsterdam: *Food Chem. Tox.* **44**, 1789 (2006).

[24] *Formaldehyd*. Dostupné z WWW: <http://formaldehyd.navajo.cz/>, staženo 24. 11. 2010.

[25] *Acetaldehyde*. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Acetaldehyde>, staženo 27. 11. 2010.

[26] R. Talhout R., Opperhuizen A., J. G. C van Amsterdam: *Eur. Neuropsychopharm.* **17**, 627 (2007).

[27] *Z čeho se cigareta skládá*. Dostupné z WWW: <http://www.ulekare.cz/clanek/kuraci-v-zajeti-specialnich-tabakovych-smesi-13537>, staženo 27. 11. 2010.

[28] I. Schmeltz, D. Hoffmann: *Chem. Rev.* **3**, 295 (1977).

[29] A. P. Jones: *Atm. Env.* **33**, 4535 (1999).

[30] K. Steenland: *J. Am. Med. Assoc.* **267**, 94 (1992).

[31] *Tobacco Smoke and Involuntary Smoking*. Dostupné z WWW: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol83/volume83.pdf>, staženo 2. 2. 2011.

[32] *Benzen*. Dostupné z URL: <http://www.irz.cz/repository/latky/benzen.pdf>, staženo 2. 2. 2011.

[33] *Kyselina 3-methylbutanová*. Dostupné z URL: http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_3-methylbutanov%C3%A1, staženo 2. 2. 2011.

[34] J. Zhang, L. Z. Wang, Y. H. Zhang: *Spect. Spectral Anal.* **4**, 821 (2008).

[35] Z. Bacsik, J. McGregor, J. Mink: *Food Chem. Tox.* **45**, 266 (2007).

[36] M. E. Parrish, J. L. Lyons-Hart, K. H. Shafer: *Vibr. Spectr.* **27**, 29 (2001).

[37] J. Z. Dong, J. N. Glass, S. C. Moldoveanu: *J. Microcolumn Sep.* **12**, 142 (2000).

[38] Y. Qing: *J. Chromat. A* **1213**, 239 (2008).

[39] S. T. Senthilmohan, M. J. McEwan, P. F. Wilson, D. B. Milligan, C. G. Freeman: *Redox Rep.* **6**, 185 (2001).