

Abschlussbericht
Verfügung-Nr. 05.000927 / Nachweis von Tabakzusatzstoffen in
handelsüblichen Zigaretten

Zusammenfassung des Berichtes zum Projekt Tabakzusatzstoffe (Teil 2)

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde mit Unterstützung des BAG der Schweiz,
Vertrag Nr. 05.000927, erarbeitet.

Berlin, 15.05.2006

C. Merckel und F. Pragst

Publiziert : Bern, 14. Dezember 2009

Zusammenfassung

Da die Zusatzstofftechnologie von Zigaretten ein sehr umfassendes und komplexes Thema ist, wurde zur Bearbeitung dieses Projektes ein zweiter Teil notwendig.

Im vorangegangenen Projekt [1] wurden 32 marktführende Schweizer Zigaretten, sowie vier bekannte Zigarettenmarken aus unterschiedlichen Ländern qualitativ auf Zusatzstoffe untersucht und einige, hauptsächlich auch natürlich im Tabak vorkommende Substanzen, quantifiziert. Eine Methode zum Nachweis von Ammoniak und Harnstoff in Zigaretten sowie die Bestimmung von Tabakalkaloiden wurde präsentiert. Die Messung des pH-Wertes in wässrigen Zigarettenextrakten sollte Aufschluss über eventuell zugesetzte basische Substanzen geben. Eine Gegenüberstellung der Aussagen zur Bedeutung und zum toxischen Potential der Zusatzstoffe aus Sicht der Zigarettenindustrie einerseits und unabhängiger Wissenschaftler andererseits sollte Widersprüche zwischen beiden deutlich machen.

Im Rahmen des zweiten Projektes wurden analytische Methoden zum Nachweis komplexer Zusatzstoffgemische entwickelt und angewendet. Des weiteren war die Entwicklung einer zweiten Methode zum Nachweis von Harnstoff in Zigaretten nötig, um die Ergebnisse aus dem vorherigen Projekt zu überprüfen. Um eine bessere Vergleichsdatenlage zu haben wurden in diesem Projekt zusätzlich 26 Rohtabake bzw. Tabakmischungen analysiert und in alle Untersuchungen, einschließlich der im vorangegangenen Projekt [1] angewendeten, einbezogen. Dies sollte Aufschluss über natürlich vorkommende Tabakinhaltsstoffe und deren Gehalte geben und eine eventuelle Aufstockung mit einigen dieser Substanzen in den Zigaretten klarer beweisen.

Folgende neue analytische Methoden, die für die spezielle Problematik der Zigarettenzusatzstoffe optimiert wurden, kamen in diesem Projekt zum Einsatz: Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) in Kombination mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) zur Quantifizierung einiger nicht natürlicher Zusatzstoffe und zum qualitativen Nachweis von Pfefferminzöl in Zigaretten, Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) in Kombination mit einem Photodiodenarray-Detektor (DAD) zum Nachweis von Lakritze und Kakao sowie eine enzymatisch-photometrische Nachweismethode für Ammoniak und Harnstoff unter Verwendung eines industriell hergestellten Testkits. Für das qualitative Screening der Tabake, den Nachweis flüchtiger und mittelflüchtiger natürlicher Tabakinhaltsstoffe und den Nachweis der Alkaloide wurden die bereits etablierten Methoden aus dem Vorprojekt [1] angewendet.

Alle analytischen Methoden, die zum Nachweis von Zusatzstoffen in Zigaretten im Rahmen beider Projekte entwickelt wurden, wurden validiert.

Mit den genannten Methoden wurden 32 Schweizer Zigarettenarten, vier verschiedene Marken aus bis zu acht unterschiedlichen Herkunftsländern sowie 17 Mentholzigaretten untersucht. Des weiteren wurden 26 Tabake (unbehandelte und mit Zusätzen), die Referenzigarette 2R4F und eine zusatzstofffreie Zigarette (Yesmoke) analysiert.

Die systematische qualitative Untersuchung der 26 Tabake ergab ein von den Zigaretten leicht verschiedenes Profil. In allen Zigaretten vorkommende Substanzen, wie 2-Ethyl-1-hexanol, Acetophenon und Furfurylamin konnten nur in einigen wenigen Tabaksorten nachgewiesen werden. In unbehandelten Rohtabaken wurden keine Zusatzstoffe festgestellt, während in expandierten Tabaken, rekonstituierten Tabaken und Tabakmischungen mit Zusätzen Aromastoffe wie Vanillin und Menthol sowie technische Hilfsstoffe, wie n-Propylhydroxybenzoat und Triacetin identifiziert wurden.

Als Aroma- und Geschmacksstoffe wurden Vanillin, Ethylvanillin, Methylcinnamat und 6-Methylcoumarin in Zigaretten und Tabaken quantifiziert. Vanillin wurde in 10 Schweizer Nicht-Vanille Zigaretten in Konzentrationen von 10,1-273 µg/g nachgewiesen, während in Vanille Zigaretten deutlich höhere Konzentrationen (416-793 µg/g) gemessen wurden. In Tabaken liegen die Vanillinkonzentrationen mit 11,3-21,9 µg/g deutlich niedriger als in den Zigaretten. Ethylvanillin war in zwei Schweizer Nicht-Vanille Zigaretten in Konzentrationen von 1,1-4,4 µg/g vorhanden. Die Gehalte an Ethylvanillin in Vanille Zigaretten waren entsprechend höher mit 296-656 µg/g. Ethylvanillin war in keinem der untersuchten Tabakproben nachweisbar. In sechs Schweizer Zigaretten war Methylcinnamat in Konzentrationen von 0,12-3,4 µg/g vorhanden, jedoch in keiner der Tabakproben. Die stark aromatische Substanz 6-Methylcoumarin kam nur in einer Vanille Zigarette in einer Konzentration von 6,1 µg/g vor. Neben diesen Aromasubstanzen wurden die als Konservierungsmittel verwendeten Substanzen n-Propyl-p-hydroxybenzoat und o-Phenylphenol, Benzylbenzoat als Lösemittel sowie Propylenglycol als Feuchthaltemittel quantitativ bestimmt. N-Propyl-p-hydroxybenzoat ist in Schweizer Zigaretten in Konzentrationen zwischen 48,8 und 105,8 µg/g enthalten und konnte in einem rekonstituierten Tabak in der Konzentration 127,1 µg/g gemessen werden. Die o-Phenylphenol-Konzentrationen liegen in Zigaretten zwischen 0,08 und 1,71 µg/g und wurden in Tabakproben nicht nachgewiesen. Benzylbenzoat, das in keiner Tabakprobe nachgewiesen wurde, kommt in Zigaretten in Konzentrationen von 0,44-21,9 µg/g vor. Propylenglycol wurde in 29 von 32 Schweizer Zigaretten in Konzentrationen von 1,1-18,9 mg/g detektiert.

Die Alkaloidgehalte, die in den Tabaken bestimmt wurden, sind denen in Zigaretten sehr ähnlich. In Schweizer Zigaretten ist der mittlere Gesamtalkaloidgehalt (21,5 mg/g) etwas höher als in den untersuchten Tabakproben (16,9 mg/g). Burley Tabake fielen durch besonders hohe Nikotin- und Nebenalkaloidkonzentrationen auf. Insgesamt gab es innerhalb einer Tabaksorte z.T. große Konzentrationsunterschiede, die auf die unterschiedlichen Anbaubedingungen des jeweiligen Herkunftslandes zurückzuführen sind. Aus den ermittelten Alkaloidwerten in den Tabaksorten konnte deshalb auch nicht auf die daraus hergestellte Zigarettenmarke geschlossen werden.

Die Ammoniakwerte, die mit der enzymatisch-photometrischen Methode in Schweizer Zigaretten ermittelt wurden (0,14-1,62 mg/g), stimmen mit denen mittels ionenselektiver Elektrode bestimmten Werte aus dem vorangegangenen Projekt (0,08-1,72 mg/g) relativ gut überein. Da die hier untersuchten unbehandelten Tabake bereits Ammoniakgehalte von 0,05-7,5 mg/g besitzen, ist ein Zusatz von Ammoniumsalzen zu Zigaretten nicht beweisbar. In Rohtabakmischungen mit Zusätzen sind Ammoniakkonzentrationen zwischen 0,35 und 2,28 mg/g bestimmt worden.

Harnstoff konnte mit der enzymatisch-photometrischen Methode in sieben von 32 Schweizer Zigaretten in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die mittleren Harnstoffgehalte der Zigaretten (MW: 0,07 mg/g) sind geringer als die in den unbehandelten Tabaken und in den Tabakmischungen mit Zusätzen (MW: 0,12 mg/g bzw. 0,10 mg/g), weshalb auch hier nicht auf einen Zusatz von Harnstoff zu Zigaretten geschlossen werden kann.

Lakritze, die ein häufig verwendetes Zusatzstoffgemisch darstellt, wurde anhand des analytischen Markers Glycyrrhizin in Zigaretten und Tabaken quantitativ bestimmt. 43 von 55 Zigaretten enthielten durchschnittlich 0,46 mg/g Glycyrrhizin (0,08-0,67 mg/g), was etwa einem prozentualen Lakritzeanteil von 0,26 % in Zigaretten entspricht. Ähnliche Konzentrationen konnten auch in Tabakmischungen mit Zusätzen (MW: 0,23 mg/g, bzw. 0,13 % Lakritze) detektiert werden. Die Referenzsigarette und unbehandelte Rohtabake enthielten kein Glycyrrhizin.

Als analytischer Marker für Kakao wurde Theobromin in Zigaretten und Tabaken quantifiziert. In Schweizer Zigaretten wurde 0,02-0,3 mg/g Theobromin festgestellt worden. Dies entspricht einem mittleren prozentualen Anteil von etwa 0,45% Kakao. Tabakmischungen mit Zusätzen enthielten vergleichbare Mengen Theobromin (0,026-0,2 mg/g), was in etwa einem mittleren Gehalt von 0,3 % Kakao entspricht. Auch in der Referenzsigarette konnte eine Spur Theobromin nachgewiesen werden.

Der qualitative Nachweis von Pfefferminzöl-Bestandteilen in Zigaretten ergab, dass die Hauptbestandteile dieses ätherischen Öls (Menthol, Neomenthol, Menthon, Isomenthon, Pulegon und Menthylacetat) nur in Mentholzigaretten auftreten, nicht jedoch in normalen Zigaretten. Die Anwesenheit von mindestens zwei dieser Komponenten neben Menthol wurde dabei als sicherer Beweis für den Zusatz von Pfefferminzöl zu Zigaretten gewertet.

Aus aktuellen Zusatzstofflisten der Zigarettenindustrie geht hervor, dass zu einigen verwendeten Zusatzstoffen Angaben über deren Menge in Zigaretten fehlen. Des Weiteren wurden Zusatzstoffe nachgewiesen, die den erlaubten Zusatzstoffen in Zigaretten der derzeitig gültigen Fassung der Tabak-Verordnung der Schweiz nicht zugeordnet werden können. Dies sind die Stoffe Surfynol ® (=Acetylenglycol), Benzylbenzoat, Triacetin und o-Phenylphenol.